

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Е. Г. БЕРЕЗКИН, В. П. ПАХОМОВ, К. И. САКОДЫНСКИЙ

ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В. Г. БЕРЕЗКИН, В. П. ПАХОМОВ, К. И. САКОДЫНСКИЙ

ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ



МОСКВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1975

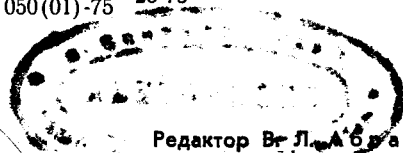
Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодинский К. И.

Твердые носители в газовой хроматографии. М., «Химия», 1975, 200 с., 17 табл.; 49 рис.; список литературы 627 ссылок.

Книга посвящена изучению влияния твердого носителя на основные хроматографические параметры (на величины удерживания, эффективность разделения, ошибку в количественном анализе и т. д.). Большое внимание уделено практическим рекомендациям по рациональному использованию твердых носителей в хроматографическом анализе.

Книга предназначена для работников заводских лабораторий и научно-исследовательских институтов, химической, нефтеперерабатывающей, металлургической и других отраслей промышленности. Она может быть рекомендована в качестве учебного пособия для аспирантов и студентов химических ВУЗов, занимающихся проблемами газовой хроматографии.

Б 20506-025
050(01)-75 25-75



Редактор В. Л. Абрамова
Технический редактор Г. И. Косачева
Корректор Л. В. Гаврилина

Т 06815. Сдано в наб. 19/XI 1974 г. Подп. в печ. 2/IV 1975 г.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 10,50.
Уч.-изд. л. 10,87. Тираж 6000 экз. Зак. № 1497. Изд. № 417. Цена 54 к.

Издательство «Химия», Москва, 107076, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

© Издательство «Химия», 1975 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Глава I. Основные типы неорганических твердых носителей	8
Диаомитовые носители	9
Синтетические кремнеземные носители	18
Литература	24
Глава II. Полимерные твердые носители	26
Полимерные носители на основе политетрафторэтилена	27
Пористые полимерные сорбенты в качестве носителей	40
Литература	43
Глава III. Физико-химические свойства твердых носителей и методы их исследования	45
Насыпная плотность	45
Удельная поверхность	46
Механическая прочность	47
Структура пор	49
рН поверхности	50
Каталитическая активность	52
Адсорбционная активность	57
Литература	62
Глава IV. Влияние твердых носителей на величины удерживания хроматографируемых соединений	64
Распределение неподвижной жидкой фазы на поверхности твердого носителя	69
Основы теории удерживания хроматографируемых соединений на реальном полифазном сорбенте	83
Идентификация хроматографических зон и изучение взаимодействия растворенного вещества с НЖФ в условиях адсорбции хроматографируемых соединений	96

Изучение адсорбционных взаимодействий летучих соединений на границе НЖФ с твердым носителем	102
Использование представлений об адсорбции хроматографируемых соединений на межфазных границах НЖФ для интерпретации некоторых распространенных явлений в газо-жидкостной хроматографии	110
<i>Литература</i>	116
Глава V. Влияние носителей на эффективность хроматографических колонок	121
Некоторые особенности течения газового потока через зернистый слой	121
Влияние носителя на ВЭТТ	123
Адсорбционные свойства носителя и эффективность	126
Основные способы заполнения колонок	127
<i>Литература</i>	128
Глава VI. Влияние твердых носителей на результаты количественного анализа в газо-жидкостной хроматографии	128
Необратимая адсорбция хроматографируемых соединений на твердом носителе	129
Химические превращения на поверхности твердого носителя	142
<i>Литература</i>	146
Глава VII. Методы получения и модификации твердых кремнеземных носителей	149
Прокаливание носителя при высоких температурах	152
Обработка носителя кислотой или щелочью	155
Покрывание носителя пленкой инертного материала	157
Модифицирование носителя небольшими добавками полярных соединений	159
Химические методы модификации носителей	165
<i>Литература</i>	168
Глава VIII. Методы нанесения НЖФ на твердый носитель	174
Методы нанесения НЖФ с использованием растворителя	176
Методы нанесения сорбента без применения растворителя	189
Методы нанесения сорбента на капиллярные колонки	194
<i>Литература</i>	197

ПРЕДИСЛОВИЕ

Газовая хроматография — высокоэффективный метод разделения, что обуславливает его широкое применение в науке и промышленности. Разрешающая способность газовой хроматографии определяется, в первую очередь, свойствами используемого сорбента. Сорбент должен обладать высокой селективностью и высокой эффективностью, а также хорошими эксплуатационными свойствами (высокой механической прочностью, отсутствием каталитической активности и необратимой адсорбции по отношению к разделяемым соединениям и т. д.). Мерой селективности, являющейся статической (равновесной) характеристикой сорбента, может служить отношение эффективных коэффициентов распределения двух интересующих экспериментатора трудноразделяемых сорбатов в системе газ-носитель — сорбент, а эффективность сорбента можно количественно характеризовать коэффициентом массопередачи в системе газ — сорбент. Расширение хроматографической зоны, обусловленное медленной массопередачей, особенно при больших скоростях газа-носителя, способствует размыванию хроматографической полосы.

В настоящее время применяемые в газо-жидкостной (а в некоторых случаях и в газо-адсорбционной) хроматографии сорбенты обычно состоят из двух объемных фаз, одна из которых представляет собой активный сорбент (неподвижную жидкую фазу или твердый адсорбент), а другая — твердое тело, называемое по традиции твердым носителем, на поверхности которого находится (нанесен) активный сорбент. Сорбенты, используемые в газовой хроматографии, по характеру сорбционных процессов можно классифицировать следующим образом:

1) адсорбенты (слой твердого адсорбента нанесен на поверхность твердого носителя); 2) абсорбенты (слой жидкости — абсорбента — нанесен на поверхность твердого практически инертного носителя); 3) адсорбенты — абсорбенты (слой жидкости нанесен на поверхность адсорбционно-активного твердого носителя).

В идеальном случае предполагается, что неподвижная жидкая фаза или твердый сорбент, нанесенные на поверхность твердого носителя, определяют сорбционные свойства и, следовательно, селективность сорбента в целом, а роль твердого носителя состоит только в создании условий быстрого массообмена между сорбционно-активной частью сорбента и газом-носителем, т. е. твердый носитель и распределение активного сорбента на нем определяют только кинетические свойства используемого сорбента. Однако на практике такая идеальная модель во многих случаях не реализуется, так как твердый носитель проявляет часто и адсорбционные свойства. Это осложняет интерпретацию экспериментальных результатов и приводит к изменению кинетических характеристик сорбента. Следует отметить, однако, что иногда специально используют в качестве твердых носителей активные адсорбенты. В этом случае свойства и селективность сорбента существенно зависят и от сорбционных характеристик твердого носителя — адсорбента. Это открывает новые возможности направленного изменения (регулирования) свойств сорбентов в газовой хроматографии, причем часто наблюдаются эффекты, которые не являются аддитивными по отношению к свойствам компонентов сорбента.

Исследование и учет адсорбции на поверхности твердого носителя представляет теоретический и практический интерес при идентификации хроматографических зон и измерении физико-химических величин (характеристик адсорбции и растворения). Отметим, что в случае существенного вклада в удерживаемый объем адсорбции хроматографируемых соединений на поверхности раздела фаз неподвижная жидкая фаза — твердый носитель появляется принципиально новая для газовой хроматографии возможность определения характеристик адсорбции летучих соединений на этой поверхности.

При качественном анализе и измерении константы распределения в системе газ — неподвижная жидкая фа-

за обычно стремятся уменьшить адсорбцию на межфазных поверхностях, используя наиболее инертные твердые носители. Для подавления адсорбционной активности носителя в практике газовой хроматографии используют различные методы.

Помимо адсорбционной инертности по отношению к хроматографируемым соединениям твердый носитель должен удовлетворять другим требованиям, важнейшими из которых являются 1) химическая и каталитическая инертность, 2) высокая механическая прочность, 3) термостабильность, 4) относительно небольшая поверхность, 5) крупнопористая структура, причем желательно, чтобы ядро частицы было непористым, 6) одинаковые по размерам частицы, желательно шарообразной формы.

К сожалению, несмотря на то, что твердый носитель играет в газовой хроматографии не менее важную роль, чем неподвижная жидкая фаза или твердый адсорбент, в литературе проблема твердого носителя освещена недостаточно полно. Данная книга написана с целью восполнить этот пробел и привлечь внимание исследователей, работающих в области газовой хроматографии к этой проблеме.

Главы I, III и VIII написаны В. П. Паховым, главы II и V написаны К. И. Сакодынским, остальные главы книги написаны В. Г. Березкиным, им же составлен ее план.

Авторы выражают благодарность А. А. Лурье, прочитавшему рукопись и сделавшему полезные критические замечания.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЕЙ

В газо-жидкостной хроматографии разделение анализируемой смеси осуществляется в сравнительно тонкой пленке жидкости, находящейся на твердом носителе (или стенках капиллярных трубок). Возможности и преимущества газо-жидкостной хроматографии наиболее полно реализуются только при условии применения твердого носителя, обладающего совокупностью определенных свойств. Твердый носитель в газо-жидкостной хроматографии, помимо удерживания неподвижной жидкой фазы (НЖФ) в неподвижном состоянии, должен обеспечивать оптимальные условия равномерного распределения жидкости на своей поверхности и создавать наиболее подходящие условия соприкосновения подвижной газовой фазы с поверхностью раздела газ — жидкая фаза. Для обеспечения указанных условий твердый носитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) быть химически инертным материалом;
- 2) иметь низкую адсорбционную активность, сорбировать слабо и неспецифически (за исключением отдельных случаев);
- 3) обладать высокой термической стабильностью (300—350 °C);
- 4) иметь высокую механическую прочность;
- 5) удельная поверхность носителя должна быть такой, чтобы емкость его по отношению к жидкой фазе составляла 0,5—10 м²/г;
- 6) структура носителя должна быть монодисперсной и в определенных пределах макропористой;
- 7) гранулы носителя, по возможности, должны иметь сферическую форму;

8) носитель должен быть достаточно сыпучим, не электризоваться и не слеживаться;

9) поверхность носителя должна обладать высокой смачиваемостью (небольшой краевой угол);

10) носитель должен всегда обладать воспроизводимыми стандартными свойствами.

В качестве твердых носителей используют материалы на основе природных диатомитов и политетрафторуглеродов (см. гл. II). Реже находят применение, хотя и представляют большой теоретический и практический интерес, синтетические кремнеземные носители: макропористые силикагели [1—4], макропористые стекла [5—8], аэросилогели [9, 10]. Разработаны и используются твердые носители с развитой объемно-пористой структурой на основе туфов и перлитов [11—14]. В отдельных случаях успешно применяют в качестве инертных носителей стеклянные шарики [15—19], хлорид натрия [20—25], металлические порошки и спиральки [26—31], обожженную керамику [32—34], графитированную сажу [20, 35—37], детергенты [38—39], фосфат олова [40], белую сажу [41, 42] и другие материалы.

Трубки для капиллярной хроматографии изготавливают из стекла, нержавеющей стали, меди, латуни, алюминия, нейлона, тефлона и др. Наиболее полно типы порошкообразных твердых носителей, некоторые основные параметры, а также фирмы-изготовители приведены в справочнике Лурье [11]. Некоторые важные характеристики наиболее часто используемых носителей представлены в табл. I-1.

Рассмотрим подробнее порошкообразные твердые носители.

ДИАТОМИТОВЫЕ НОСИТЕЛИ

Природные диатомиты (кизельгур, инфузорная земля) нашли наибольшее применение при изготовлении твердых инертных носителей для газо-жидкостной хроматографии. По физико-химическим свойствам (химический состав, пористая структура, термостабильность и др.) диатомиты наиболее полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к эффективным носителям. Диато-

Таблица I-1. Физико-химические и структурные характеристики твердых носителей

Носитель	Насытная плот- ность, г/см ³	Удельная поверх- ность, м ² /г	Механическая прочность, % ис- тирания в кипя- щем слое	pH	Каталитическая активность, % от разовывшейся никлотексена	Адсорбционная активность, мл	Общий объем пор, см ³ /г	Эффективный ра- диус пор, мкм	Литература
Хромосорб W	0,33	1,25	19,8	8,4	0,60	47	1,80	2,0	[10, 11, 43—45]
Хромосорб G	0,58	0,5	3,4	8,5	0,7	83	—	—	[11, 44—46]
Хромосорб P	0,45	4,0	9,0	7,08	98	110	0,9	0,4	[10, 11, 43—45]
Хромосорб A	0,39	2,7	6,7	7,1	85	108	—	—	[11, 44—46]
Целит 545	0,34	1,55	18,1	8,3	0,58	45	1,88	3,1	[10, 11, 43, 44]
C-22	0,49	4,9	9,6	7,3	97	103	0,83	0,7	[10, 11, 43, 44]
Стерхамол	0,39	8,34	16,7	7,6	100	143	0,83	0,8	[10, 11, 43, 44]
Рисорб BLK	0,57	10,4	7,76	7,8	100	168	—	—	[11, 43, 44, 46]
ИНЗ-600	0,44	4—8	33,5	7,5	100	—	—	—	[11, 43, 44, 46]
Сферохром-1	0,43	1,06	1,75	8,8	5,2	45	0,65	1,0	[10, 11, 43, 44]
Сферохром-2	0,54	4	2,5	7,5	—	—	—	—	[11, 48]
Порохром-1	0,25	0,9	—	8,0	—	—	1,80	8,9	[10, 11, 48]
Порохром-2	0,25	1,4	—	8,0	—	—	2,16	3,5	[10, 11, 48]
Хроматон N	0,24	1,0	—	9—10	—	—	1,3—1,4	6	[11, 47, 48]
Хезасорб	0,6	1,9	—	6,2—7,3	—	—	0,6—0,7	0,4—0,7	[11, 47, 48]
Динохром Н	0,45	6,0	—	7,5—8	—	—	0,7	—	[11, 48]
Динохром П	0,5—0,6	1,2	—	8—9	—	—	0,6	—	[11, 48]

миты довольно однородны по структуре пор, кроме того они являются доступным и дешевым сырьем для получения носителей с необходимыми свойствами. В промышленности эти материалы широко применяют также в качестве сорбентов, носителей катализаторов, фильтрующих и изоляционных материалов, наполнителей пластмасс, красок, добавок к бумаге и др.

Диатомиты состоят преимущественно из опаловых кремневых панцирей диатомитовых водорослей (остатков простейших одноклеточных организмов). В зависимости от месторождения в диатомитах могут быть также различные включения бесформенных частиц кремнезема или других окислов. Панцири состоят из двух створок, которые имеют характерную для данного вида диатомита пористую структуру. Пory пронизывают панцири и бывают очень разнообразными по размерам, форме и расположению. Их размер может быть от 100 до 22 500 Å [49]. Крупные поры разделены перегородками на более мелкие поры. На рис. I-1 показана типичная структура и расположение пор на диатомитовом панцире [50] (снимок на электронном микроскопе).

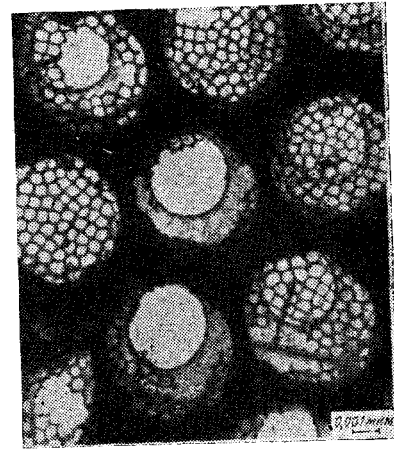


Рис. I-1. Структура пор диатомита.

Установлено, что фильтрационные свойства и адсорбционная активность диатомитов определяются размерами составляющих их панцирей. Фильтрационные свойства диатомитов с увеличением размеров панцирей возрастают, а адсорбционная активность уменьшается. Количество панцирей в породе колеблется в зависимости от месторождения. Например, содержание их в 1 см³ Камышловского, Инзенского и Кисатибского диатомитов составляет, соответственно, 1,7—3,5; 6—11; 12—30 миллионов штук.

Таблица 1-2. Химический состав и структурные характеристики природных диатомитов

Месторождение	Химический состав и летучие примеси, вес. %							Структурные характеристики			Литература
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ , TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	FeO, P ₂ O ₅ , R ₂ O ₃	летучие (водные и органические (в пер. на 100 г сухого вещества))	удельная поверхность, м ² /г	суммарный объем пор, см ³ /г	эффективный радиус пор, мкм	
Инзенское (РСФСР)	77,83	6,12	2,22	1,02	0,60	—	9,70	17,2	0,58	0,49	[44, 51]
Пионерское (РСФСР)	76,16	26,0	10,4	—	—	—	21,6	16,0	0,82	0,6	[44, 51]
Кингисепское (РСФСР)	76,25	9,66	6,76	1,61	2,12	3,80	—	—	—	—	[44, 51]
Камышловское (РСФСР)	79,92	7,06	3,56	0,98	1,43	—	4,91	—	—	—	[44, 51]
Кисатигское (Груз. ССР)	94,14	1,98	0,28	0,17	—	2,93	—	14,5	1,58	0,36	[44, 51]
Сенгилевское (РСФСР)	81,1	5,45	2,93	1,08	0,68	—	6,91	—	—	—	[44, 51]
Джраздорское (Арм. ССР)	87,9	6,30	1,64	0,52	1,20	—	—	10,5	2,41	1,00	[10, 52]
Сисянское (Арм. ССР)	75,0	9,5	3,8	0,80	1,40	—	—	12,0	0,75	0,40	[10, 52]
Нурнукское (Арм. ССР)	4,10	1,40	0,70	0,20	90,10	—	—	—	0,15	0,70	[10, 52]
Ломпок (Калифорния, США)	89,7	3,8	1,5	0,7	0,4	0,8	3,7	—	—	—	[53]

В табл. 1-2 показан химический состав и структурные характеристики диатомитов наиболее изученных месторождений.

Данные химического анализа и ртутно-порометрического исследования (табл. 1-2) показывают, что имеется достаточно диатомитов с различными химическими и физическими характеристиками. Из этих диатомитов могут быть получены твердые носители, отвечающие определенным требованиям.

Для сравнения в табл. 1-2 приведен химический состав диатомита месторождения Ломпок (Калифорния, США), из которого изготавливают высококачественные твердые носители марки хромосорб, а также целиты [53]. По химическому составу этот диатомит близок к отечественным диатомитам Джраздорского и Кисатигского месторождений.

В соответствии с принятой классификацией твердые диатомитовые носители подразделяют на два основных типа: носители I типа («огнеупорные кирпичи»), изготавливают из природного диатомита путем прокаливания при 900 °С, обычно эти носители розового цвета, размер пор от 0,2 до 4 мкм, $pH \approx 6-7$.

Носители II типа изготавливают прокаливанием диатомита или его фракций с щелочными добавками (2—5%). Эти носители белого цвета, $pH=8-10$, размер пор 8—90 мкм. Адсорбционная активность кальцинированных носителей меньше, чем огнеупорных материалов, что и обуславливает применение последних для разделения полярных соединений.

В практике хроматографических работ наибольшее распространение получили хромосорбы W, G, P, A и HP [10, 11, 44, 48—52]. Последний является носителем высшего качества (High — Performance), технология его производства предусматривает очень тщательную обработку и особый контроль. Этот носитель адсорбционно и каталитически инертен, что позволяет использовать его для анализа стероидов. Хромосорбы G, P и A также являются носителями специального назначения.

Хромосорб W наиболее универсальный носитель, он имеет однородную пористую структуру с небольшой удельной поверхностью (около 1 м²/г), обладает сравнительно низкой специфической адсорбционной активностью, каталитически инертен. Поверхность необрабо-

танного (исходного) носителя имеет сильно выраженные щелочные свойства ($pH \approx 8-10$). Существенно, что носитель хромосорб W имеет низкую насыпную плотность ($0,24-0,33 \text{ г/см}^3$), вследствие чего заполненные им колонки обладают небольшой общей нагрузкой сорбентом. Прочность частиц носителя невысока, однако достаточна для практического применения. В основном хромосорб W рекомендуется для разделения полярных компонентов, хотя достаточно эффективен и при анализе неполярных соединений. Довольно часто хромосорб W (крупной фракции) используют и в препаративной хроматографии. Оптимальные физико-химические и хроматографические характеристики обеспечивают хромосорбу W самое широкое применение в газохроматографических исследованиях.

Хромосорб G обладает слабой адсорбционной и каталитической активностью, имеет небольшую удельную поверхность (приблизительно $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$), высокую механическую прочность. Этот носитель рекомендуется для анализа наиболее полярных и нестабильных соединений (вода, спирты, амины, стероиды и т. д.) при нанесении на него небольших количеств НЖФ (максимум 5 вес. %).

Хромосорб P представляет собой прокаленный диатомит без щелочных добавок, весьма прочный. Он обладает большой удельной поверхностью ($4-5 \text{ м}^2/\text{г}$) и, соответственно, повышенной адсорбционной и каталитической активностью. Непригоден для анализа полярных соединений, обеспечивает высокую эффективность разделения неполярных соединений (парафиновые и ароматические углеводороды, некоторые хлорпроизводные соединения и т. д.). Хромосорб P рекомендуется использовать также для адсорбционных вариантов разделения при нанесении на него тонких пленок неорганических солей, сажи и других специфических адсорбентов. Носитель обладает высокой емкостью (до 30 вес. %).

Хромосорб A разработан и рекомендуется для препаративной газо-жидкостной хроматографии. Этот носитель получается в результате термохимической обработки диатомита с флюсовыми добавками. Его пористость сравнительно большая, вследствие чего он обладает большой емкостью к НЖФ (до 25 вес. %). Носитель имеет высокую механическую прочность, выпускают его в виде крупных фракций ($10-20$ и $0,84-0,59 \text{ мм}$), что

позволяет обеспечивать небольшое сопротивление потоку газа-носителя в длинных колонках. Хромосорб A обладает довольно высокой адсорбционной и каталитической активностью.

Целит 545 по своим свойствам довольно близок к хромосорбу W. Его также широко используют в качестве инертного и высокоэффективного носителя, хотя он и является специальным фильтрационным материалом. В последнее время применение целита 545 в газохроматографических исследованиях заметно уменьшается.

Носители типа газ-хром (газ-хром R, S, A, P, Q, Z) имеют хорошие характеристики. Однако эти носители реже применяют в хроматографических исследованиях в СССР, чем хромосорбы [11].

Силогель C-22 аналогичен хромосорбу P по хроматографическим параметрам и области применения, но этот носитель вытесняется хромосорбом P.

Стерхамолы и рисорбы [10, 43, 54, 55] также находят ограниченное применение, так как обладают очень высокой адсорбционной и каталитической активностью и обеспечивают низкую эффективность разделения.

Хроматон N и хезасорб, изготавливаемые в ЧССР, заслуживают особого внимания. Указанные носители по своим основным параметрам (пористая структура, химический состав, эффективность) близки к хромосорбам W и P. Однако эти носители имеют и свои специфические особенности [47, 48, 56, 57].

Хроматон N содержит весьма небольшое количество окислов железа (около $0,04\%$), т. е. является достаточно чистым материалом и обладает низкой каталитической активностью, однако имеет большую адсорбционную емкость. Последнее приводит к заметной сорбции (асимметрия пиков) полярных соединений и особенно воды. Установлено, что на носителе хроматон N-AW-ДМС с полярной фазой (ПЭГ-300 и триэтаноламин) пик воды сильно размыт. Полярные соединения других классов (спирты, кетоны, стероиды) адсорбируются значительно меньше. Механическая прочность хроматона N меньше, чем хромосорба W, поэтому приготавливать сорбент и заполнять им колонки следует очень аккуратно. Хроматон N обеспечивает высокую эффективность разделения (подобно хромосорбу W), особенно при небольших количествах НЖФ (до 5 вес. %). Сферическая форма ча-

стиц и предельно малая насыпная плотность ($0,235 \text{ г/см}^3$) создают условия для равномерного заполнения колонки небольшой массой сорбента. Хроматон N вполне пригоден для разделения веществ всех классов и прежде всего полярных соединений.

Хезасорб по хроматографическим свойствам сходен в основном с хромосорбом Р, хотя и отличается значительно большей насыпной плотностью, а также меньшим суммарным объемом пор и в два раза меньшей удельной поверхностью. Этот носитель по сравнению с хромосорбом Р более адсорбционно инертный, но все же он непригоден для анализа полярных соединений. Основная область применения хезасорба — высокоэффективное разделение неполярных и слабополярных соединений.

Кроме описанных зарубежных неорганических носителей, известно еще большое число сорбентов, рекомендуемых в качестве твердых инертных носителей [11, 58]. Причем многие из них выпускаются промышленностью в разнообразных модификациях. На основе отечественных диатомитов в нашей стране разработано несколько типов твердых носителей. Часть из них уже выпускается промышленностью (сферохромы-1, 2, 3), а другие находятся на стадии лабораторных и ползаводских производств (порохромы-1, 2 и 3, динохромы Н, П и др.). Характерно, что все указанные носители получают путем термохимической обработки соответствующего диатомита с флюсовыми добавками карбонатов калия, натрия и т. д. или в результате прокаливании диатомита без добавок.

Сферохром-1 получают из глиноподобного Инзенского диатомита [44, 59—61]. Процесс производства этого носителя включает три основные стадии:

1) обработка исходного диатомита карбонатами калия и натрия в отношении 2:1 и приготовление водной суспензии (30% диатомита и 70% воды);

2) приготовление сферических гранул носителя заданного размера путем распыления суспензии дымовыми газами в сушильной печи при 450°C ;

3) прокаливание при высокой температуре ($900\text{—}950^\circ\text{C}$) в течение 5—6 ч гранулированного и высушенного носителя.

Сферохром-2 и 3 получают в основном по той же технологии, но без обработки суспензии диатомита флюсовыми добавками; прокаливают гранулы при более высо-

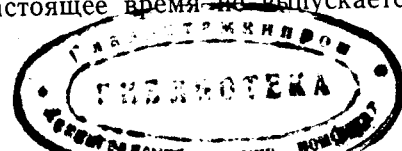
кой температуре ($1000\text{—}1100^\circ\text{C}$). Сферохром-3 имеет большую удельную поверхность ($10\text{—}15 \text{ м}^2/\text{г}$), к тому же он в процессе производства подвергается дополнительной термopаровой обработке. Вследствие указанных особенностей технологии, этот носитель обладает заметной большей адсорбционной способностью и рекомендуется для особых случаев разделения. Таким образом, сферохромы-1, 2 и 3 имеют различные физические и химические свойства. Сферохром-1 используют главным образом для анализа полярных соединений основного и нейтрального характера. Следует отметить, что промышленные партии сферохрома-1 не обладают еще необходимой пористой структурой, т. е. имеют небольшой общий объем пор (приблизительно $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$) и малый эффективный радиус пор (около $1,0 \text{ мкм}$). Сферохром-2 является более универсальным носителем, его поверхность нейтральна и рекомендуется он для разделения органических веществ различного строения.

Сферохромы имеют шарообразную форму частиц, обладают высокой механической прочностью и являются доступными и дешевыми носителями. Дальнейшие работы по оптимизации структурных характеристик этих носителей позволяют существенно улучшить их сорбционные и хроматографические свойства.

Порохромы получают из Джрадорского диатомита путем сплавления с 5—7% соды отсепарированной фракции исходного сырья, тщательно отмытой кислотой и водой. В результате получают однородно макropористые, адсорбционно и каталитически инертные твердые носители, которые не уступают хромосорбу W [10, 52, 62, 63].

Динохромы Н и П изготавливают на основе диатомитового материала (дробленый изоляционный кирпич) путем промывки его кислотой, а затем прокаливании при высокой температуре. В результате прокаливании отмытой массы с добавкой гидроокиси натрия получают динохром П, а в результате прокаливании без введения щелочного реагента — носитель динохром Н. Для разделения полярных соединений следует использовать динохром П, для неполярных веществ лучше использовать динохром Н.

Здесь не рассмотрены использовавшийся ранее носитель ИНЗ-600, который вследствие ряда отрицательных характеристик в настоящее время не выпускается про-



мышленностью, и получаемые на его основе носители ИНЗ-1200 и ИНЗ-1050, хотя последние и имеют удовлетворительные показатели [10, 44, 64, 65].

Некоторые данные о влиянии твердых носителей на результаты хроматографических исследований, т. е. значения удельных удерживаемых объемов и коэффициенты асимметрии пиков представлены в табл. 1-3.

Таблица 1-3. Удельные удерживаемые объемы и коэффициенты асимметрии пиков соединений при использовании различных носителей (насадка — 5 г сквалана на 100 мл носителя) [48]

Носитель	Удельные удерживаемые объемы						Коэффициенты асимметрии пиков		
	гексан	бензол	этанол	метил-этилкетон	нитрометан	пиридин	бензол	нитрометан	пиридин
Хромосорб G	91,3	125,8	9,4	36,8	23,0	197,9	6,7	5,5	9,7
Хромосорб W	69,2	105,7	9,1	39,9	21,9	168,7	5,1	6,8	8,8
Хроматон N	80,4	116,0	12,7	48,6	25,3	196,9	2,6	5,0	10,9
Динохром П	76,0	113,0	12,6	44,7	24,7	200,6	6,9	6,5	9,5
Порохром-2	84,4	124,6	16,8	42,3	28,9	228,8	2,7	4,6	5,4
Сферохром-1	85,6	122,3	28,7	50,8	23,6	227,7	5,3	6,5	2,4
Динохром Н	86,1	133,8	59,9	94,6	40,4	545,3	4,9	9,6	2,0
Хезасорб	83,5	128,9	111,4	101,9	52,8	283,9	2,6	7,1	4,1
Сферохром-2	84,2	135,6	110,1	133,0	59,6	—	3,2	7,3	—

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРЕМНЕЗЕМНЫЕ НОСИТЕЛИ

В газо-жидкостной хроматографии наряду с твердыми носителями, изготовленными из природных диатомитов, применяют и носители на основе синтетических кремнеземов: макропористые силикагели, широкопористые стекла, аэросилогели и др.

Макропористые силикагели. Макропористые силикагели можно получить на основе промышленных широкопористых силикагелей марки МСК или синтезировать. Если полученные материалы подвергнуть глубокой гидротермальной обработке в автоклаве, то устраняется химическая и геометрическая неоднородность сорбентов [1, 3, 4, 10]. Широкопористые сорбенты (носители) на основе силикагелей МСК имеют сравнительно небольшую удельную поверхность (от 5 до 30 м²/г) и объем пор около 0,8 см³/г; синтезированные силикагели имеют

поверхность 1—2 м²/г (удельная поверхность лабораторных образцов силикагелей до обработки составляла 190—200 м²/г). В зависимости от условий обработки получают сорбенты (носители) с широким интервалом удельных поверхностей и с различными радиусами пор (0,045—0,214 мкм). Для устранения ультрапор, оставшихся после гидротермальной обработки, сорбенты прокалывают на воздухе при 900 °С до постоянной массы. Полученные таким образом синтетические носители используют для разделения смесей с различными жидкими фазами. Как показали эксперименты, на дегидроксированных силикагелях с неполярной фазой (сквалан) было достигнуто в некоторых случаях лучшее разделение спиртов, чем на колонках с целитом 545.

На основе силикагелей можно создать широкий набор неспецифических инертных носителей с заданной геометрической структурой.

Широкопористые стекла. Высокосиликатные широкопористые стекла с жесткой пространственной сетью соединяющихся пор находят все большее применение в многочисленных хроматографических исследованиях. Геометрическая структура поверхности широкопористых стекол сравнительно легко поддается изменению в заданном направлении. Пористые стекла получают путем обработки щелочно-боросиликатных стекол растворами кислоты и водой [66—68]. Изменяя условия термической обработки, состав исходного сырья или процесс выщелачивания, можно получить стекла с размерами пор от единиц до десятков тысяч ангстрем и с довольно однородным распределением пор. Поскольку поверхность пористых стекол химически модифицируется обычными способами, то можно создать адсорбционно инертные материалы, которые довольно часто применяют в газо-жидкостной хроматографии в качестве эффективных носителей.

Первые результаты успешного применения широкопористых стекол в качестве твердых носителей для газо-жидкостной хроматографии были получены Дементьевой и Добычиным [6, 7], а затем уже достаточно подробно и систематически рассмотрены в работах других авторов [5, 8, 69, 70].

Шефтер и др. [5, 69, 70] провели сравнительные исследования (адсорбционные исследования, метод ртут-

ной порометрии) нескольких образцов широкопористых стекол и диатомитовых носителей. Пористые стекла были получены при различных условиях (продолжительность, температура) термообработки. Стандартные образцы пористых стекол оказались весьма однороднопористыми (отсутствие переходных и микропор), у диатомитовых носителей было обнаружено много мелких пор. Экспериментальные хроматографические данные подтвердили преимущества применения широкопористых стекол в качестве твердых носителей. Эффективность колонок с широкопористыми стеклами при прочих равных условиях была выше в 1,5 раза по сравнению с колонками, заполненными диатомитовыми носителями.

Брызгалова с сотр. исследовала серию широкопористых стекол с удельной поверхностью 3—8 м²/г общим объемом пор 0,45—1,23 см³/г, эффективным радиусом пор — 0,083—0,35 мкм. [10]. На основании кривых распределения пор по радиусам была установлена исключительная монодисперсность пористой структуры исследованных стекол.

Этими же авторами было установлено, что максимальная эффективность на пористых стеклах с удельной поверхностью 3—5 м²/г достигается при нанесении жидкой фазы сквалана в пределах 10—15 вес. %, т. е. такое же количество, как для крупнопористых силикагелей. На рис. 1-2 представлены хроматограммы смесей, полученные на силанизированном образце пористого стекла № 41. Для сравнения приведены хроматограммы этих же смесей, полученные на других синтетических кремнеземных носителях, структурные характеристики которых представлены в табл. 1-4.

Широкопористые стекла обладают большой механической прочностью. Это делает их исключительно перспективными для жидкостной колоночной хроматографии, в которой используют высокие давления элюента. Кроме того, на основе пористых стекол можно изготовить носитель, сочетающий твердое непористое ядро с жестким пористым силикатным слоем на поверхности зерна. Такие материалы позволяют добиваться высокоэффективного разделения при весьма больших скоростях (до 4 ЭТТ/с и ВЭТТ ≈ 0,2 мм). Носители такого типа могут быть с одинарным (по толщине) или с двойным пористым слоем на поверхности. Подобного типа носите-

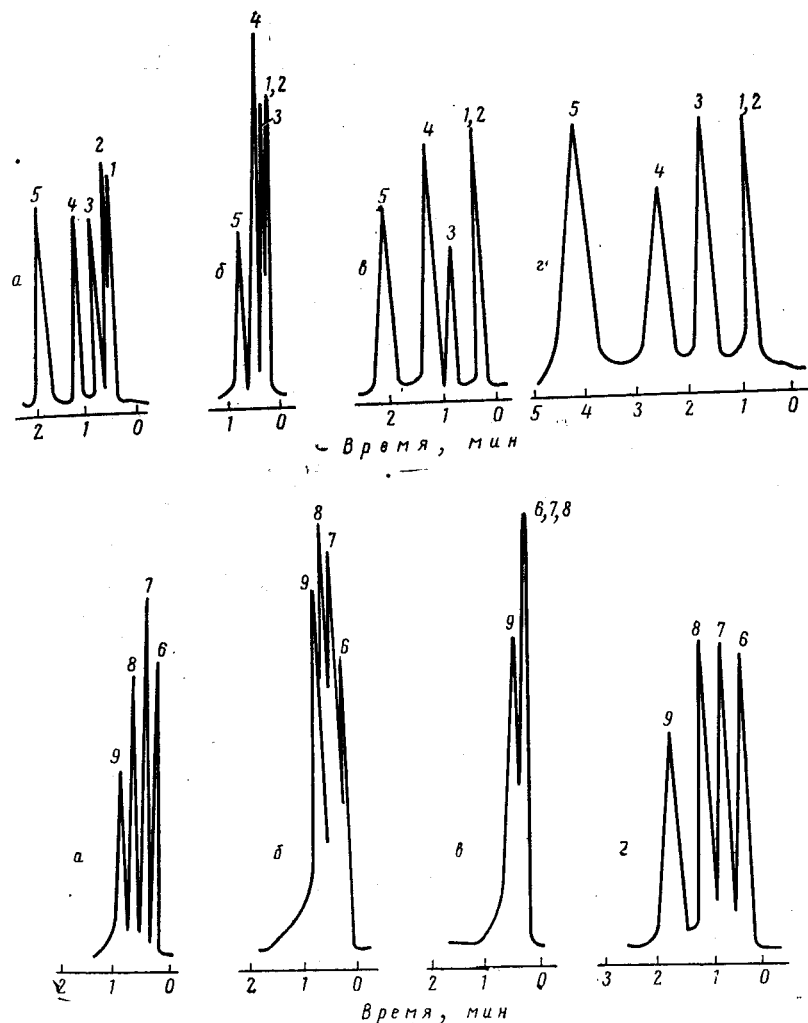


Рис. 1-2. Хроматограммы смесей, полученные на дегидроксилированном аэросилогеле АГ-3 (а); дегидроксилированном аэросилогеле АЭГ-3 (б); силанизированном широкопористом стекле № 41 (в); крупнопористом силикагеле МСК-4П (г) при использовании в качестве НЖФ 10 вес. % сквалана:

1 — ацетон; 2 — диэтиловый эфир; 3 — гексан; 4 — бензол; 5 — гептан; 6 — метанол; 7 — этанол; 8 — изопропанол; 9 — *n*-пропанол.

Таблица 1-4. Структурные характеристики синтетических кремнеземных носителей и эффективность колонок, заполненных насадкой с 10 вес. % сквалана [10]

Синтетический кремне- земный носитель	Структурные харак- теристики			Эффективность колонок (ВЭТТ, мм)		Обработка перед хрома- тографически- ми исследова- ниями
	Удельная по- верх- ность, м ² /г	суммар- ный объем пор, см ³ /г	эффектив- ный ра- диус пор, мкм	гептан	метанол	
Силикагель МСК-4П	6,0	0,85	0,10	0,7	1,5	Прокаливание при 900 °С
Аэросилогель АГ-3	4,0	1,90	0,80	0,7	0,8	
Аэросилогель АЭГ-3	2,4	1,18	0,30	3,2	7,1	Силинизиро- вание
Широкопористое стекло № 41	5,6	1,23	0,31	5,0	30,0	

ли известны под названием корасил I, II и зипакс [11, 71, 72].

Аэросилогели. Новыми и своеобразными материалами для изготовления твердых носителей в газо-жидкостной хроматографии являются аэросилогели, получаемые из аэросилов. Они представляют собой особо чистые макропористые синтетические кремнеземы [9, 73]. Путем термохимической обработки можно приготовить образцы аэросилогелей с небольшими удельными поверхностями, различными радиусами пор и сравнительно большим общим объемом пор [10]. Порометрические исследования показали, что из аэросилогелей получаются сорбенты с однородным распределением пор, если использовать исходный материал с небольшой удельной поверхностью (≤ 180 м²/г). Из аэросилогелей с удельной поверхностью больше 360 м²/г в результате жестких условий обработки получают образцы с сильно деформированным скелетом, что приводит в конечном счете к неоднородности структуры. Перед использованием аэросилогели подвергают дегидроксилированию при 900 °С до постоянной массы.

Из рассчитанных по газохроматографическим данным изотерм адсорбции бензола видно, что изотермы на широкопористых стеклах и крупнопористых силикагелях имеют меньший наклон, чем изотермы на оптимальных образцах аэросилогелей. Сравнительно меньшее взаимо-

действие с дегидроксилированной поверхностью аэросилогеля проявляет также и метанол (рис. 1-3).

Подобно широкопористым стеклам и крупнопористым силикагелям оптимальная эффективность колонок с аэросилогелями достигается при 10—15 вес. % жидкой фазы. Хроматографические исследования показали, что

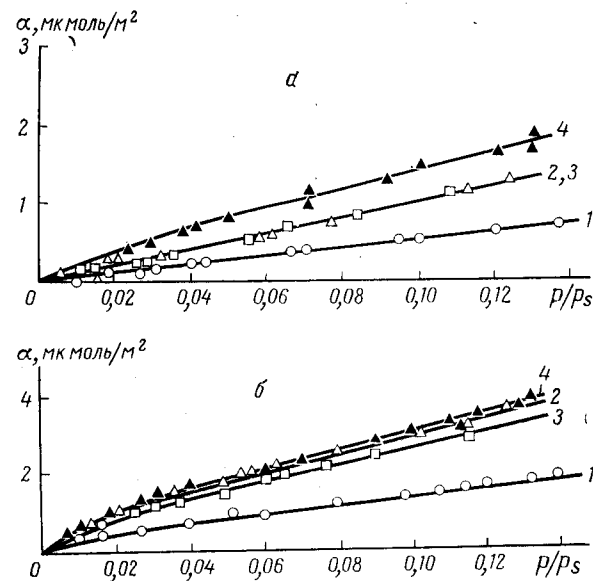


Рис. 1-3. Абсолютные изотермы адсорбции бензола (а) метанола (б) на различных носителях (температура 70 °С):

1 — дегидроксилированный аэросилогель АГ-3; 2 — дегидроксилированный аэросилогель АЭГ-3; 3 — силинизированное широкопористое стекло № 41; 4 — крупнопористый силикагель МСК-4П.

минимальное значение ВЭТТ, симметричные и узкие пики спиртов получаются при использовании аэросилогеля АГ-3 (см. табл. 1-4). Четкое разделение полярных соединений объясняется монодисперсной и однородной структурой поверхности аэросилогеля. На рис. 1-2 приведены хроматограммы смеси компонентов различной полярности, полученные на двух образцах аэросилогелей.

Таким образом, на основе аэросилогелей можно получить довольно инертные и эффективные носители

НЖФ, которые следует рекомендовать для газохроматографического разделения веществ различного строения.

Рассмотренные неорганические твердые носители, конечно, не охватывают всех используемых в газо-жидкостной хроматографии материалов. Поскольку идеального носителя пока не создано, поиски новых исходных веществ, способов приготовления и модификации носителя продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко Н. Б. и др., «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 122.
2. Чертов В. М., Белоусов В. М. Укр. хим. ж. 1965, т. 31, с. 171.
3. Гаврилова Т. Б., Киселев А. В. Газовая хроматография. Дзержинск, Изд. Дзержинского филиала ОКБА, 1966, 204 с.
4. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография, М., «Наука», 1967, 350 с.
5. Шефтер В. Е., Буркат Т. М., Дементьева М. И. и др. Дзержинск, Изд. Дзержинского филиала ОКБА, 1966, 212 с.
6. Дементьева М. И., Добычин Д. П., Шефтер В. Е. ЖФХ, 1962, т. 36, с. 228.
7. Бреслер С. Е., Добычин Д. П., Попов А. Г. ЖПХ. 1963, т. 36, с. 66.
8. Дементьева М. И., Добычин Д. П., Шефтер В. Е. Газовая хроматография. М., «Наука», 1964, 227 с.
9. Бебрис Н. К., Зайцева Т. Е., Киселев А. В. и др., «Нефтехимия». 1968, т. 8, с. 481.
10. Брызгалова Н. И. Канд. дис., М., МГУ, 1969.
11. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители. М., «Химия», 1972, 320 с.
12. Мелконян С. А., Вартамян С. А. Армян. хим. ж. 1966, т. 19, с. 31.
13. Мелконян С. А., Вартамян С. А. Армян. хим. ж. 1966, т. 19, с. 494.
14. Вартамян С. А., Мелконян С. А. ЖПХ. 1966, т. 39, с. 1947.
15. Bens E. M. Anal. Chem. 1961, v. 33, p. 178—181.
16. Литтлвуд А. Газовая хроматография. М., ИЛ, 1961, 25 с.
17. Ohline R. W., Joila R. 1964, v. 36, p. 1681.
18. Halasz I., Harvath C. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 1178.
19. Halasz I., Holdinghausen. J. Gas Chromatogr., 1967, v. 5, p. 385.
20. Такэути Цугио, Сэцуда Цутому. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec. 1963, v. 66, p. 1648.
21. Naves Y. R. J. Soc. Cosmetic Chem. 1958, v. 9, p. 101.
22. Руденко Б. А., Кучеров В. Ф. ДАН СССР. 1962, т. 145, с. 577.

23. Gropper F. R., Heywood A. Nature. 1954, v. 174, p. 1063.
24. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Проскурнева Е. Г. Химия твердого топлива, 1967, № 6, с. 79.
25. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А., Газовая хроматография в биологии и медицине. М., «Медицина», 1971, 112 с.
26. Sawyer D., Barr J. Anal. Chem. 1962, v. 34, p. 1518.
27. King J. T., Romagnoli R. J. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 1161.
28. Ternishi R., Mon T. R. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 1491.
29. Sörensen I. B., Söltoff P. Acta Chem. Scand, 1956, v. 10, p. 1673.
30. Яновский С. М., Алкснус О. Н., Либерман И. И. и др. Зав. лаб. 1970, т. 36, с. 136.
31. Головитиков Ю. Н. Зав. лаб. 1972, т. 38, с. 532.
32. Lukes V., Komers R., Herout V. J. Chromatogr. 1960, v. 3, p. 303.
33. Lukes V. et al. Чехосл. пат. № 105562, 1962.
34. Staszewski R., Janak J. Chem. analit. 1962, v. 7, p. 1059.
35. Blandenet G., Jeguier W., Robin J. C. r. Acad. Sci., 1964, v. 259, p. 3523.
36. Blandenet G. Bull. Soc. chim. France. 1965, N 11, p. 3412.
37. Brodasku T. F. Anal. Chem. 1964, v. 35, p. 1604.
38. Decora A. W., Dineen G. U. Anal. Chem. 1960, v. 32, p. 164.
39. Руденко Б. А., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР, ОХН. 1963, с. 220.
40. Кониси К., Кано И. Japan Analyst. 1964, v. 13, p. 299.
41. Вигдергауз М. С., Насыбулина Р. К. Хим. и технол. топлива. 1969, № 9, с. 61.
42. Пахомова В. И. Процессы в хроматографических колонках, вып. 17, М., 1972, 31 с.
43. Пахомов В. П., Мусаев И. А., Березкин В. Г. и др. «Нефтехимия». 1967, т. 7, с. 631.
44. Пахомов В. П. Канд. дис., М., ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1968.
45. Проспекты фирмы «Johns — Manville», FF—101, FF—101A.
46. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М., «Химия», 1967, 336 с.
47. Проспект ЧССР. Материалы для газовой хроматографии, «Лахема», Брно.
48. Дементьев М. И., Шефтер В. Е., Ефименкова И. М. и др. Совещание по применению газовой хроматографии в нефтехимии. Препринт № 16, Издание ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, М., 1973.
49. Калитина Л. Н., Олерт Л. Г. ЖПХ, 1964, т. 37, с. 457.
50. Ottenstein D. M. J. Gas Chromatogr. 1963, v. 1, p. 11.
51. Григорович М. Б. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Вып. 21. М., Госгеолтехиздат, 1962, 6 с.
52. Брызгалова Н. И., Гаврилова Т. Б., Киселев А. В. Газовая хроматография, вып. 15, М., НИИТЭХИМ, 1971, 81 с.
53. Проспект фирмы «Johns — Manville», The store of diatomite, 1964.
54. Кубинова М. В. Газовая хроматография. М., Изд-во АН СССР, 1960, 231 с.
55. Смолкова Е., Пацакова В. ЖПХ, 1972, т. 46, с. 1245.
56. Viška J., Kiss F., Pollak M., Pospichal O. J. Chromatogr., 1970, v. 51, p. 103—110.

57. Стыскин Е. Л., Тарадай Е. П., Шарпанова И. К. Зав. лаб. 1971, т. 37, с. 1182.
58. Руководство по газовой хроматографии. М., «Мир», 1966. 74 с.
59. Березкин В. Г., Кузьмина А. В., Липкинд Б. А. и др. Авт. свид. СССР № 221385. Бюлл. изобрет. № 21, 1968.
60. Березкин В. Г., Кузьмина А. В., Липкинд Б. А. и др. «Нефтепереработка и нефтехимия». 1968, № 7, с. 29.
61. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Газовая хроматография, вып. 9, М., НИИТЭХИМ, 1969. 102 с.
62. Киселев А. В., Гаврилова Т. Б., Брызгалова Н. И. Авт. свид. СССР № 269574. Бюлл. изобрет. № 15, 1970.
63. Брызгалова Н. И., Гаврилова Т. Б., Головин Г. В. и др. Материалы Второго Всесоюзного совещания по исследованию остатков пестицидов. Таллин, 1971, 38 с.
64. Мусаев И. А., Санин П. И., Пахомов В. П. и др. «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 131.
65. Лулова Н. И., Кузьмина А. В., Королева Н. М. Хим. и технол. топлива. 1966, № 9, с. 56.
66. Гребенщиков И. В., Молчанова О. С. ЖОХ, 1942, т. 12, с. 588.
67. Жданов С. И. ДАН СССР. 1952, т. 82, с. 281.
68. Жданов С. И., Коромальди Е. В. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, с. 811.
69. Шефтер В. Е., Кристо Л. Д., Львова Н. А., Дементьева М. И. Газовая хроматография, вып. 7, М., НИИТЭХИМ, 1967. 77 с.
70. Шефтер В. Е. Канд. дис., Л., ВНИИНефтехим, 1968.
71. Kirkland J. J., J. Chromatogr. Sci. 1969, v. 7, p. 361.
72. Kirkland J. J. J. Chromatogr. Sci. 1970, v. 8, p. 72.
73. Бебрис Н. К., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Коллоидн. ж. 1967, т. 29, с. 803.

ГЛАВА II

ПОЛИМЕРНЫЕ ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ

Важными задачами аналитической и препаративной хроматографии являются анализ и разделение смесей агрессивных соединений, смесей соединений высокой полярности, водных растворов и т. п. [1—6]. Обычные и силанизированные минеральные носители, обладающие каталитической активностью и адсорбционной способностью, не всегда позволяют разделять такие смеси.

Для решения этих задач рекомендуются носители на основе полимерных материалов, большая часть которых имеет гидрофобную поверхность, относительно невысо-

кую адсорбционную способность и не обладает каталитической активностью. Однако лишь ограниченное число полимерных материалов нашло применение в качестве носителей в газо-жидкостной хроматографии, так как трудно приготовить из полимеров мелкие частицы размером 0,1—0,5 мм, обладающие одновременно развитой поверхностью и достаточно хорошей механической прочностью.

Наиболее широкое применение нашли носители на основе политетрафторэтилена [1—4], обладающие высокой химической стойкостью и инертностью поверхности, но для них характерны недостаточная механическая прочность и трудность получения высокой эффективности хроматографических колонн. Достаточно высокую эффективность обеспечивает специальный инертный тефлоновый носитель, имеющий также и хорошие механические свойства. Эффективность колонн, заполненных этим носителем, приблизительно такая же, как эффективность насадочных колонн с обычно применяемыми в газо-жидкостной хроматографии диатомитовыми носителями, особенно для разделения полярных и высокореакционных соединений.

Реже применяют носители на основе винильных ароматических материалов типа порapakов, полисорбов и др. Хотя они имеют достаточную механическую прочность, однако адсорбционная способность этих носителей достаточно велика и ее необходимо учитывать.

Носители на основе других полимерных материалов почти не применяют.

Общей проблемой при использовании полимерных носителей является трудность получения высокоэффективных насадочных хроматографических колонн в связи с легкой электризуемостью полимерных материалов и трудностью заполнения колонн.

ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Фторполимеры на основе политетрафторэтилена выпускает отечественная промышленность в нескольких модификациях под названием фторопласт [5]. За рубежом аналогичные материалы выпускают под названием тефлон (США), флюон (Англия), алгофлон (Италия),

хостафлон (ФРГ) и сорефлон (Франция) [6]. Следует отметить, что далеко не все сорта фторопластов могут быть использованы в качестве носителей. Первые попытки использования порошков тефлона, полученных измельчением блоков с применением низкотемпературного охлаждения, не привели к созданию высокоэффективных носителей. Это связано с тем, что удельная поверхность таких порошков низка ($0,1—0,3 \text{ м}^2/\text{г}$), поры слишком неоднородны. В связи с этим эффективность получаемых

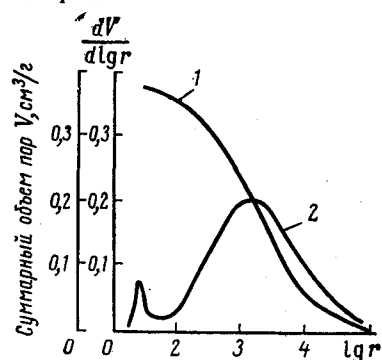


Рис. II-1. Распределение пор для тефлонового носителя (r в Å): 1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая.

на. При создании специальных условий полимеризации тетрафторэтилена получается водная дисперсия полимера. Образующиеся при этом элементарные частицы полимера тетрафторэтилена, имеющие диаметр $0,1—0,15 \text{ мкм}$, коагулируют затем в более крупные частицы размером $0,1—0,3 \text{ мкм}$. Полученный по этому способу порошок фторопласта имеет развитую поверхность ($5—10 \text{ м}^2/\text{г}$), но не слишком узкое распределение пор по размерам. Кривая распределения приведена на рис. II-1. Этот материал представляет собой практически готовый для газожидкостной хроматографии носитель.

Однако для такого носителя характерны следующие недостатки: частицы механически непрочны, легко комкуются и спрессовываются даже под действием собственного веса, легко электризуются. Перечисленные недостатки значительно затрудняют приготовление эффективных колонок.

Носители типа полихром

Носители типа полихром получают из порошка фторопласта 4Д двумя методами. Первый состоит в специальной термообработке порошка фторопласта 4Д [9], а второй заключается в улучшении механических свойств путем скрепления элементарных частиц тефлонового порошка растворимым фторированным низкомолекулярным сополимером [10].

Носитель полихром-1. Полихром-1 получают путем термообработки порошка фторопласта 4Д. Для этого фракцию порошка фторопласта с размером частиц $0,25—0,5 \text{ мм}$ нагревают до температуры перехода (приблизительно 327°C) и после выдержки в течение определенного времени охлаждают на воздухе. Поскольку различные партии фторопласта могут иметь несколько отличающиеся точки перехода, целесообразно, по-видимому, для выбора правильного режима иметь данные о значениях точек перехода. Очень важно также правильно выбрать и продолжительность термообработки. Как известно, фторопласт 4Д при нагревании не плавится, а размягчается и затем спекается в сплошную массу [9].

Измерения удельной поверхности образцов фторопластового носителя, проведенные методом низкотемпературной адсорбции азота по десорбционной ветви кривой, дали следующие результаты: для необработанного порошка фторопласта 4Д — $8,1 \text{ м}^2/\text{г}$, для нормально термообработанного носителя — $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$ и для порошка, подвергнутого термообработке при температуре выше точки перехода — $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Наблюдалось, что с увеличением продолжительности термообработки увеличивается также насыпная плотность носителя с $0,66$ до $0,70 \text{ г}/\text{см}^3$ и уменьшается его пористость. Приведенные данные показывают, что продолжительность термообработки носителя нельзя устанавливать слишком большой [8].

Были проведены также измерения эффективности колонок, заполненных сорбентом на основе фторопластовых носителей, подвергнутых термообработке в течение различного времени. Полученная зависимость ВЭТТ от продолжительности термообработки показывает, что при продолжительности термообработки более 12 мин фторопластовый носитель теряет эффективность несмотря на дальнейшее увеличение прочности [5].

В результате исследований был установлен следующий режим приготовления носителя. Отсеянный фторопластовый порошок насыпают слоем 5—6 мм на металлическую подложку и помещают в муфельную печь, нагретую приблизительно до 330 °С (на 3—5 °С выше точки перехода), и выдерживают при этой температуре несколько минут. Общее время нахождения образца в печи должно быть около 10—12 мин, из них 8—10 мин тратится на нагревание образца до 330 °С. При нагревании слоя полимерного порошка колебания температуры в разных точках внутри печи не должны превышать $\pm 3^\circ\text{C}$. Затем металлический поднос с полимером вынимают из печи и охлаждают на воздухе. При этом происходит некоторая усадка слоя частиц носителя, которая в общем случае зависит от степени кристалличности полимера после термообработки и его молекулярного веса. Обычно в результате усадки линейные размеры уменьшаются на 4—7%. Вследствие усадки частиц носителя после термообработки размер частиц меняется, поэтому необходимо вторичное просеивание, в результате которого около 5% приготовленного носителя должно отсепаться.

Политетрафторэтилен является кристаллическим полимером, причем твердость его зависит от степени кристалличности (от содержания кристаллической фазы), поэтому было проведено исследование влияния продолжительности термообработки носителя на степень его кристалличности. Степень кристалличности фторопластового носителя определяли по данным рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что степень кристалличности с увеличением продолжительности термообработки меняется незначительно, и, вероятно, это изменение не может оказать заметного влияния на прочность фторопласта, которая резко увеличивается с увеличением продолжительности термообработки. Угол дифракции и ширина полосы дифракции в результате термообработки почти не изменяются, значит изменения кристаллической решетки и размера кристаллитов полимера в процессе термообработки не происходит, и следовательно не происходит заметных структурных изменений полимера.

Наиболее вероятен следующий механизм увеличения прочности носителя в результате его термообработки. При повышении температуры полимера твердость

аморфных участков резко падает, а при нагревании выше температуры перехода (приблизительно 327 °С) большая часть массы фторопласта становится аморфной. При этом происходит некоторая усадка элементарных частиц носителя, а отдельные частицы спекаются (сплавляются), что приводит к увеличению прочности носителя после его охлаждения. При этом, поскольку пористость носителя определяется порами элементарных частиц, суммарное число пор уменьшается, в связи с чем несколько уменьшается поверхность носителя и увеличивается его насыпная плотность. Размер пор носителя при этом практически не меняется [4]. В случае значительного увеличения продолжительности термообработки волокна полимера спекаются в пленки.

При охлаждении до температуры ниже 327 °С фторопласт 4Д кристаллизуется, причем степень кристалличности практически не меняется по сравнению с исходным состоянием. Характеристики полученного носителя полихром-1 и других фторопластовых носителей приведены ниже:

	Фторопласт 4Д (исходный)	Полихром-1	Полихром-2
Размер частиц, мм	0,25—0,5	0,25—0,5	0,25—0,5
Удельная поверхность, м ² /г . . .	8—9	5,6	6,6
Максимальная рабочая температура, °С	320	280	200
Насыпная плотность, г/см ³ . . .	0,32	0,68	0,69
Молекулярный вес	100 000—140 000	—	—
Истинная плотность при степени кристалличности 50%, см ³ /г .	2,15	—	—
Температура плавления кристаллитов, °С	327	327	327
Температура начала разложения, °С	415	415	415
Теплопроводность · 10 ⁻⁴ , Дж/(см · с · К)	24,7—25,08	24,7—25,08	24,7—25,08

Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)	1,05	1,05	1,05
Суммарный объем пор, см ³ /г . . .	0,3	0,25—0,30	0,2—0,25
Наибольшее число пор размером (в А)	200—2000	500—2000	1000—2000
Максимальное количество фазы, вес. %	до 30	20	20
Степень кристалличности (по данным рентгеноструктурного анализа), % . .	50	52	54

Для оценки разделительных свойств сорбентов на основе фторопластового носителя было проведено сравнение полихрома-1 с некоторыми носителями из фторполимеров, выпускаемых за рубежом: Kel-F300, Флуоропак 80 и Хромосорб Т (тефлон 6) [2]. Исследования проводили на хроматографической установке с детектором по теплопроводности и U-образными колонками длиной 1,8 м и внутренним диаметром 4 мм. Температура опытов составила 70 °С, расход газа-носителя (гелия) — 30 см³/мин, неподвижная фаза — сквалан. Полученные результаты, представленные в табл. II-1, показывают, что носитель полихром-1 по своим хроматографическим характеристикам лучше испытанных тефлоновых носителей.

По сравнению с диатомитовыми носителями полихром-1 имеет следующие особенности.

1. Некоторая специфичность по отношению к нормальным углеводородам, несмотря на существенно меньшую адсорбционную активность по сравнению с диатомитовыми носителями.

2. Относительное постоянство удельного объема удерживания при нанесении неподвижных фаз на полихром-1 наблюдается при меньшем содержании неподвижной фазы, чем на диатомитовых носителях. Так при измерении относительной полярности фторированной неподвижной фазы типа Kel-F по методу Роршайдера [11] на двух носителях (С-22 и полихром-1) полярность фазы с изменением количества неподвижной фазы на носителе изменялась, как показано на рис. II-2 [12]. Такой характер кривых, как известно, обусловлен влиянием адсорбцион-

Таблица II-1. Сопоставление эффективности различных фторопластовых носителей по ВЭТТ, коэффициенту симметрии A_s и критерию разделения K

Соединения	Измеряемые величины	С-22	Флуоропак 80	Тефлон 6	Полихром-1
C_6H_{14}	ВЭТТ, мм	5,4	4,6	1,7	1,2
	A_s	2,4	1,8	1,1	1,2
	K пары $\frac{C_6H_{14}}{C_5H_{12}}$	3,2	3,7	5,8	6,4
C_6H_6	ВЭТТ, мм	37,3	2,9	1,6	1,2
	A_s	3,6	1,1	1,0	1,1
	K пары $\frac{C_6H_6}{C_7H_8}$	1,9	5,9	7,8	8,1
CCl_4	ВЭТТ, мм	4,5	4,1	1,8	1,4
	A_s	1,9	1,4	1,1	1,1
	K пары $\frac{CCl_4}{CHCl_3}$	1,25	3,9	4,3	4,8
C_3H_7OH	ВЭТТ, мм	122	10,5	4,3	3,8
	A_s	2,9	3,3	3,4	4,3
	K пары $\frac{C_3H_7OH}{C_2H_5OH}$	0,7	2,0	1,4	2,6

ной активности носителя на удерживаемый объем. Причем, как видно из рис. II-2, это влияние для носителя полихром-1 значительно меньше, чем для носителя С-22, и начинает проявляться лишь при нанесении менее 5% сравнительно неполярной фазы (около 10% полярности по Роршайдеру).

3. При разделении на неполярном носителе полихром-1 с неполярной неподвижной фазой полярных соединений (воды и спиртов) эти соединения обычно выходят из колонки в порядке увеличения их поляризуемости (вода должна выходить первой). Это характерно также для полимерных сорбентов типа полисорба и порпака [13].

Из данных табл. II-2 можно видеть, что для сорбента сквалан на полихроме-1 удерживаемые объемы пред-

ставленных соединений растут с увеличением общей полярности молекул, причем это изменение аналогично получаемому на неполярных пористых полимерах типа полисорба [14]. Исключение составляет только вода, удерживаемая сильнее метанолом и выходящая приблизительно одновременно с этанолом, что, по-видимому, связано с полярностью носителя полихром-1 к молекулам воды (группа Д по классификации А. В. Киселева [15]). Таким образом, разделение на полихром-1, в основном, определяется действием дисперсионных сил [15].

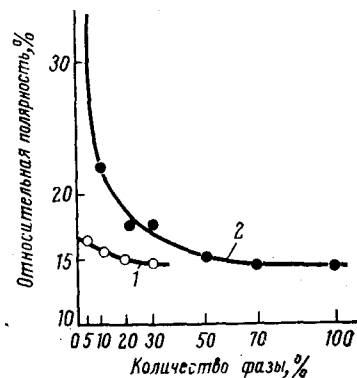


Рис. II-2. Зависимость относительной полярности фторированной неподвижной фазы типа Kel-F от количества ее (в % по массе) на носителях полихром-1 (1) и С-22 (2).

Согласно данным табл. II-3, последовательность выхода определяется температурой кипения непредельных соединений, что свидетельствует об инертности носителя при применении неполярной неподвижной фазы. В этом случае, как и для неспецифических адсорбентов (по классификации А. В. Киселева) не проявляются особенности электронной структуры молекул непредельных соединений, влияющих на способность этих молекул к специфическому взаимодействию.

5. На полихром-1 со скваланом в отличие от диатомида со скваланом спирты хорошо разделяются (рис. II-3). Применение полиэтиленгликоля (ПЭГ 1000) в качестве неподвижной фазы позволяет достичь еще лучшего разделения (рис. II-3) и ВЭТТ около 1 мм для

Таблица II-2. Зависимость относительных удерживаемых объемов от полярности (стандарт *n*-пентан)

Соединение	Полярность α , Å	$V_{R,x}/V_{R,ст}$	
		полихром-1 +сквалан	полисорб-1
Вода	1,49	0,33	0,12
Метанол	3,23	0,16	0,19
Этанол	5,06	0,33	0,41
Ацетон	6,32	0,56	0,69
Эфир	9,02	0,79	0,87

Таблица II-3. Зависимость относительных удерживаемых объемов от температуры кипения и числа двойных связей в молекулах (стандарт *n*-пентан)

Соединение	Число двойных связей	Темпера- тура ки- пания, °C	$V_{R,x}/V_{R,ст}$	
			Полихром-1 +10% сква- лана	Полисорб [13, 14]
			$V_{R,x}/V_{R,ст}$	$V_{R,x}/V_{R,ст}$
Пентан	Нет	36,07	1,0	1,0
Пентен-2	1	36,94	1,01	1,04
Пентадиен-1,3	2	44,07	1,14	1,20
Гексан	Нет	68,70	2,32	2,30
Гексен-1	1	63,50	2,00	2,20
Гексадиен-1,5	2	59,46	1,65	2,10
Циклогексан	Нет	81,00	4,15	3,0
Циклогексен	1	83,00	4,46	3,3
Бензол	3	80,09	3,63	2,90
Гептан	Нет	98,43	5,70	4,8
Гептен-1	1	93,64	4,83	4,5

воды, которая в этом случае выходит после пропилового спирта.

В табл. II-4 приведены некоторые данные по эффективности хроматографических колонок с носителем полихром-1 при разделении органических и неорганических соединений.

Приведенная в таблице низкая эффективность для ВгF_3 достигается, по-видимому, вследствие частичного

взаимодействия BrF_3 с политрифторхлорэтиленом, применяемым в данном случае в качестве неподвижной фазы [12].

На рис. II-4—II-7 приведены хроматограммы, полученные на колонке с носителем полихром-1.

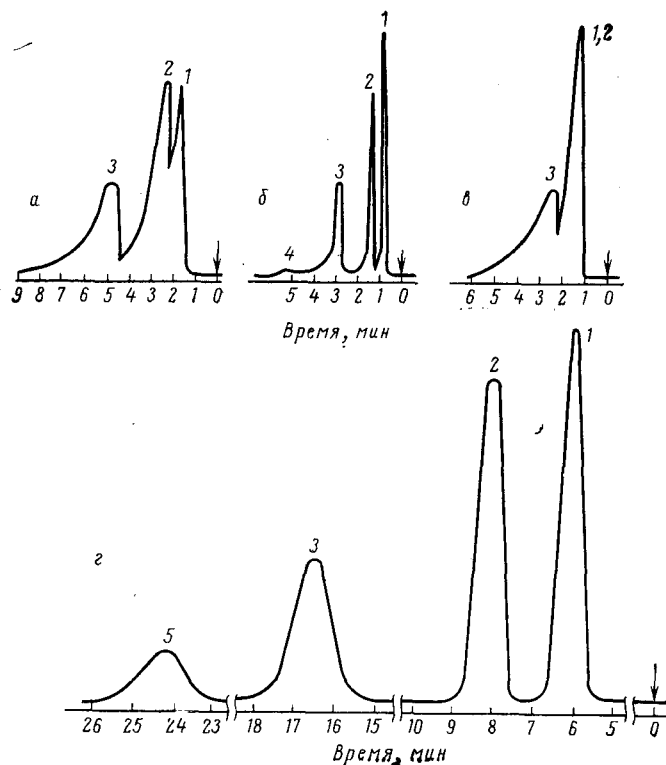


Рис. II-3. Хроматограммы смеси спиртов C_1 — C_5 , полученные при 80 °C на колонке длиной 1,8 м, диаметром 4 мм, заполненной сферохромом+сквалан (а); хромосорбом W+сквалан (б); полихромом-1+сквалан (в); полихромом-1 + ПЭГ 1000 (г):

1 — метанол; 2 — этанол; 3 — пропанол; 4 — бутанол; 5 — пентанол.

Носитель полихром-2. Полихром-2 получают скреплением частиц политетрафторэтилена раствором низкомолекулярного (90—150 тыс.) кристаллического сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида [16—18]. Этот сополимер отличается высокой химической стой-

Таблица II-4. Данные по эффективности хроматографических колонок, заполненных полихромом-1 с НЖФ Kel-F

Класс соединений	Соединения	Удельный удерживаемый объем, $\text{см}^3/\text{г}$	ВЭГ, мм	R для соседних пар	A_s
Хлорметаны и хлорбензол	CH_2Cl_2	12,4	0,9	4,4	1,1
	CHCl_3	77,8	1,1	4,5	1,1
	CCl_4	145,5	1,4	13,0	1,1
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	659,0	1,2		1,0
Хлориды металлов	SiCl_4	10,1	1,9	1,0	1,5
	GeCl_4	16,8	1,9	3,1	1,3
	SnCl_4	30,3	0,5	5,2	4,0
	TiCl_4	61,8	1,0		3,0
	F_2	10,5	2,0	0,7	1,2
Высокорекреационные газы	BrF_3	20,2	81		4,2
Спирты	CH_3OH	58,2	1,9	2,1	1,2
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	79,5	1,6	5,4	1,1
	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	167,0	1,4		0,9
	Вода	219,0	1,0	3,4	1,4
	Уксусная	24,9	2,09	1,3	2,7
	Муравьиная	33,4	3,3	2,6	2,7
Жирные кислоты	n -Масляная	53,7	1,8		1,8

костью, его обычно применяют для получения реакционностойких пленок, волокон и лаков. Температура начала разложения сополимера 340 °C, термостойкость сравнительно невысока — лишь до 160 °C [19]. На порошок фторопласт 4Д с размером частиц 0,25—0,5 мм наносят сополимер таким же способом, каким наносят неподвижную фазу на носитель. Количество нанесенного сополимера (в % от массы носителя) составляет 0,1; 0,5; 1; 3 и 5%.

При небольших количествах сополимера поверхность применяемого тефлонового носителя сначала уменьшается резко, что связано с преимущественным заполнением в первую очередь мелких пор. При этом прочность носителя при нанесении до 1% сополимера почти не меняется и значительно повышается при нанесении на него более 3% сополимера. Суммарный объем пор носителя уменьшается от 0,37 $\text{см}^3/\text{г}$ для 1% пропитки до 0,24 $\text{см}^3/\text{г}$ для 5%. При этом наибольшая часть пор носителя имеет

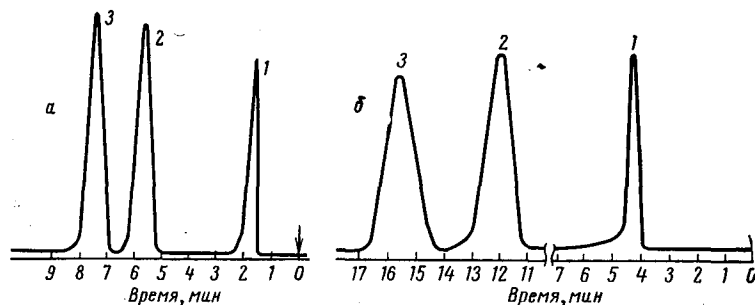


Рис. II-4. Хроматограммы смеси хлористых соединений фосфора, полученные при 80 °С, на колонке, заполненной полихромом-1 с неподвижной фазой Kel-F 10% (а) и 30% (б):
1 — PCl_3 ; 2 — POCl_3 ; 3 — PSCl_2 .

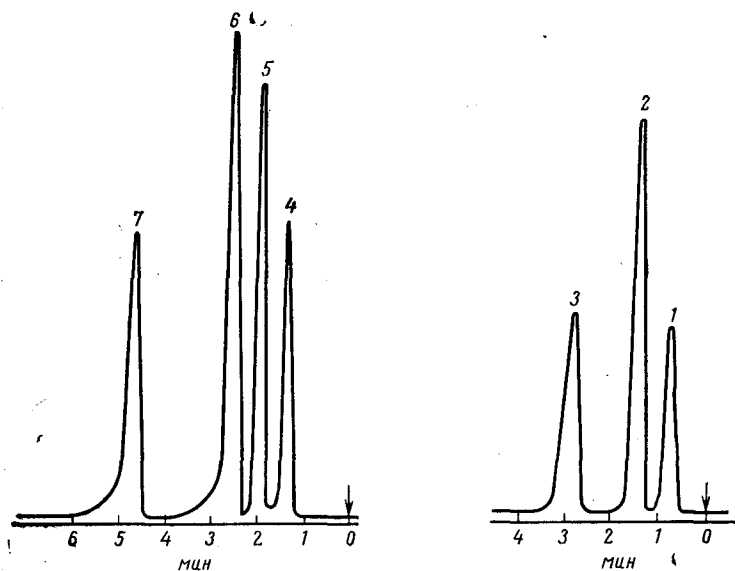


Рис. II-5. Хроматограмма хлоридов элементов III и IV групп, полученная на колонке, заполненной полихромом-1 с неподвижной фазой Kel-F (10%):
1 — BCl_3 ; 2 — PCl_3 ; 3 — AsCl_3 ; 4 — SiCl_4 ; 5 — GeCl_4 ; 6 — SnCl_4 ; 7 — TiCl_4 .

размеры от 500 до 2000 Å. Число мелких пор (менее 300 Å) невелико.

В результате преимущественного заполнения мелких пор и смачивания волокон полимера раствором сополи-

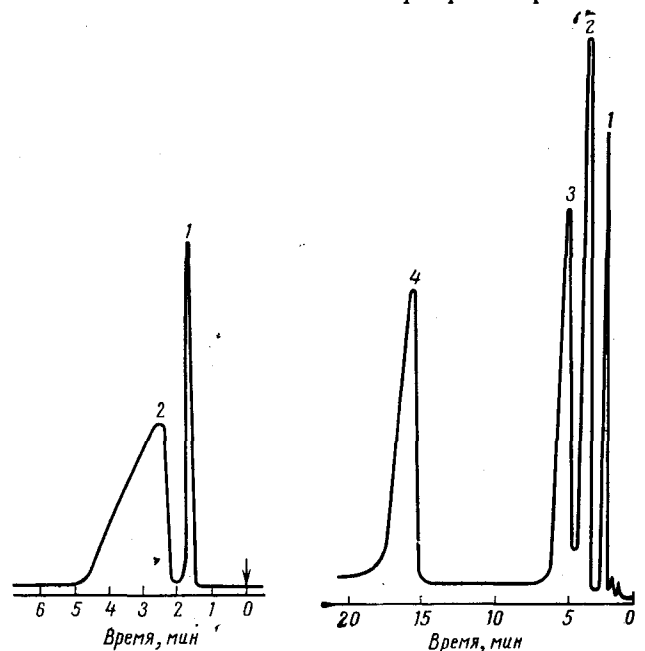


Рис. II-6. Хроматограмма смеси F_2 — BF_3 , полученная при комнатной температуре на колонке, заполненной полихромом-1 с неподвижной фазой Kel-F:
1 — F_2 ; 2 — BF_3 .

Рис. II-7. Хроматограмма смеси полярных соединений, полученная при 102 °С на колонке длиной 3,5 м, заполненной полихромом-1 (расход гелия 40 мл/мин):
1 — метанол; 2 — вода; 3 — формальдегид; 4 — муравьиная кислота.

мера в ацетоне после испарения растворителя происходит скрепление элементарных частиц носителя, и скрепление отдельных частиц между собой, по-видимому, аналогично скреплению частиц носителя полихром-1 при термообработке. Это приводит к увеличению механической прочности носителя. При небольших количествах сополимера ВЭТТ сначала несколько увеличивается (например, для пропилового спирта с 1,4 до 2 мм), а в пре-

делах 1—5% почти не зависит от количества сополимера, нанесенного на носитель.

С учетом приведенных выше зависимостей и прочности полученного носителя рекомендуется применять

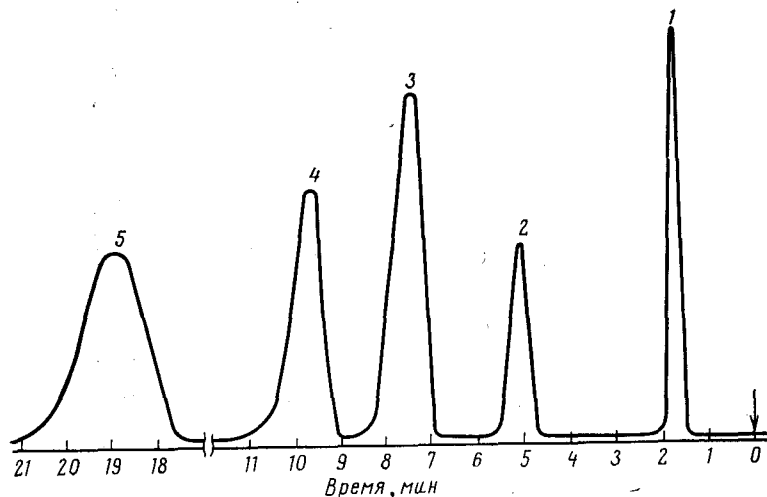


Рис. II-8. Хроматограмма смеси полярных соединений, полученная при 80°C на колонке длиной 1,8 м, диаметром 4 мм, заполненной полихромом-2 с 5% сополимера от массы носителя (неподвижная фаза ПЭГ 2000—10% от массы носителя); расход гелия—30 см³/мин: 1 — диэтиловый эфир; 2 — ацетон; 3 — метанол; 4 — этанол; 5 — пропанол.

фторопластовый носитель с 5% сополимера из раствора его в ацетоне. При этом насыпная плотность носителя увеличивается пропорционально количеству нанесенного сополимера.

На приготовленном носителе было успешно проведено разделение полярных соединений (рис. II-8).

Полихром-2 промышленностью не выпускается, но его нетрудно приготовить в лабораторных условиях.

ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ

Пористые полимеры, которые в последнее время широко применяют для разделения смесей полярных соединений, можно использовать и как носители неподвижных

жидких фаз. Нанесение неподвижных фаз на адсорбенты часто называют модифицированием адсорбента. Модифицированием удается в некоторых случаях повышать эффективность разделения и изменять объемы удерживания ряда веществ на фазах различной полярности [24—26]. При этом следует учитывать вклад адсорбции на носителе-адсорбенте в общее удерживание, который достаточно велик. Удельная поверхность полисорбентов составляет 200—500 м²/г, суммарный объем пор 1,2—1,5 см³/г.

Жидкие стационарные фазы наносят на адсорбент обычным способом, используя соответствующие растворители, например хлористый метилен [27]. Но в большинстве случаев операцию подогрева для удаления растворителя либо опускают, либо проводят при более низких температурах. Наиболее высокая эффективность практически для всех жидких фаз получается при нанесении 2—7% НЖФ, хотя может быть нанесено до 30% фазы [27, 28]. При этом небольшие изменения в количестве жидкой фазы (5 или 6%) могут значительно повлиять на результаты разделения и даже на порядок удерживания.

Существенное значение имеет полярность жидкой фазы. При использовании неполярной жидкой фазы время удерживания углеводородов, спиртов и карбонильных соединений уменьшается, что связано с уменьшением удельной поверхности сорбентов за счет преимущественного заполнения наиболее тонких пор. В результате удается осуществить более быстрое разделение высококипящих соединений. Модифицирование сорбентов полярными жидкими фазами приводит к уменьшению асимметрии пиков кислот и аминов и в то же время к сильному удерживанию некоторых полярных соединений.

Следует отметить, что при работе с модифицированными пористыми полимерными сорбентами оптимальный расход газа-носителя смещается в сторону больших значений по сравнению с использованием их в качестве адсорбентов.

Для модифицирования сорбентов используют в основном апиезон L, пуджол, укон 50 НВ 2000, доуфакс 9, FRAP, карбовакс 300, карбовакс 20М, полиэтиленимин, тетраэтиленпентамин [24—26]. Ниже показаны области возможного применения некоторых пористых полимер-

ных сорбентов с неподвижными фазами для разделения различных соединений:

Порапак Q, модифицированный

1% апьезона L

10% апьезона L

3% пуджолы

5% укон 50 НВ 2000

6% FRAP

10% карбовакса 300

Порапак Т, модифицированный 6% FRAP

Порапак Q, модифицированный

3% пуджолы

5% укон 50 НВ 2000

5% апьезона

плохое разделение углеводов, кислот и аминов

хорошее разделение углеводов и легких фенолов

хорошее разделение углеводов и аминов

хорошее разделение аминов

хорошее разделение жирных кислот и полярных соединений

хорошее разделение газов, спиртов и углеводов

при низких температурах

очень хорошее разделение

жирных кислот

хорошее разделение аминов и газов

хорошее разделение аминов

хорошее разделение аминов

Особенно хорошие результаты получаются при анализе аминов; для модифицирования применяют поли-

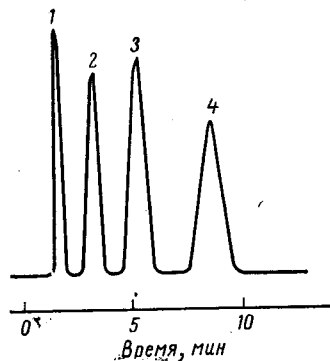


Рис. II-9. Хроматограмма смеси на полисорбе с полиэтиленгликолем:

1 — эфир; 2 — ацетон; 3 — метанол; 4 — этанол.

этиленамин, тетраэтиленпентамин [24, 25], укон 50 НВ 2000.

Модифицированные пористые полимерные сорбенты в основном применяют для газохроматографического

анализа аминов, кислот, формальдегида, нитрилов, эфиров, спиртов и т. д. (рис. II-9).

В некоторых случаях, вероятно, найдет применение носитель на основе полимерного сорбента с добавкой антистатика. Такой сорбент должен способствовать улучшению симметрии пиков некоторых соединений и позволит ускорить анализ (рис. II-10) [29].

Для устранения с поверхности сорбента электрического заряда, возникающего за счет трения частиц друг

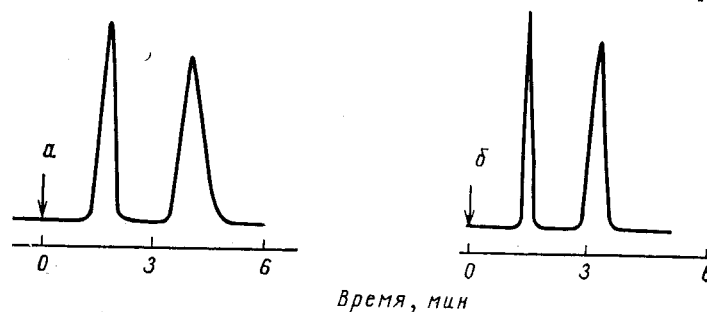


Рис. II-10. Изменение формы пиков при нанесении на полисорб антистатика:

а — исходный полисорб; б — полисорб с добавкой 5% антистатика.

о друга, колонку следует заполнять слегка влажным сорбентом.

В целом применение полимерных носителей позволяет существенно упростить решение ряда аналитических задач, связанных с разделением полярных и агрессивных соединений. Недостатки полимерных носителей (рабочая температура до 250°C, недостаточная механическая прочность частиц) компенсируются их несомненными достоинствами для решения специфических задач исследования и проведения физико-химических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бражников В. В., Сакодынский К. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1966, вып. 4, с. 5—17.
2. Бражников В. В., Мосева Л. И., Сакодынский К. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1967, вып. 5, с. 62; 1967, вып. 6, с. 88—94.
3. Бражников В. В. и др. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1969, вып. 9, с. 80—86.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЕЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Свойства твердого носителя в значительной мере определяют такие параметры хроматографического опыта как время удерживания и эффективность разделения, а также они существенно влияют на результаты количественного анализа и стабильность жидких фаз. Отметим, что в настоящее время в газовой хроматографии используют несколько десятков твердых носителей, которые имеют весьма различные физико-химические характеристики [1—3]. К наиболее важным показателям следует отнести насыпную плотность, удельную поверхность, механическую прочность, структуру пор, pH поверхности, адсорбционную и каталитическую активность. Представляют интерес и другие, весьма важные свойства твердых носителей, а именно: смачиваемость поверхности, устойчивость (особенно к водным средам) и прочность модифицирующих пленок, оптимальные и максимально допустимые количества полярных и неполярных НЖФ.

Остановимся более подробно на самых существенных характеристиках и методах их определения.

НАСЫПНАЯ ПЛОТНОСТЬ

Насыпная плотность определяет пористость носителя: с увеличением насыпной плотности носителя одного типа пористость уменьшается. Поэтому от насыпной плотности косвенно зависит распределение НЖФ на поверхности носителя, а также эффективность сорбента; пористость оказывает существенное влияние на массопередачу в жидкой фазе. Значение насыпной плотности используют для определения количества НЖФ, приходящейся на 1 см³ объема хроматографической колонки (удельная нагрузка колонки НЖФ). Из приведенных в табл. III-1 данных для средних концентраций НЖФ видно, что количество жидкой фазы на единицу объема колонки может отличаться в несколько раз, а на единицу поверхности на порядок.

4. Brazhnikov V. V., Moseva L. I., Sakodynsky K. I., J. Chromatog., 1968, v. 38, p. 287—289; Chromatographia, 1970, v. 3, p. 307.
5. Фторполимеры. Каталог — справочник. М., Союзхимэкспорт. М., Внешторгиздат.
6. Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л., Госхимиздат, 1960. 216 с.
7. Bull. "Chromosorb T", Johns—Manvill Corp. KFF, 1964, 124 p.
8. Bull. "JMS—2 Scanning Electron Microscope", 1968, № 628, p. 207—210.
9. Бражников В. В., Мосева Л. И., Сакодынскый К. И. Авт. свид. 1097290, 11/VIII 1966; Бюлл. изобр. 1967, № 23.
10. Бражников В. В., Мосева Л. И., Сакодынскый К. П. Авт. свид. 246826, 7/I 1968 г.; Бюлл. изобр., 1969, № 21.
11. Rohrschneider. Z. anal. Chem., 1959, Bd. 70, S. 256—264.
12. Бражников В. В., Мосева Л. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1967, вып. XI, т. 88—94.
13. Сакодынскый К. И., Мосева Л. И. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1967, вып. 7, с. 18—26.
14. Sakodynsky K. I., Moseva L. I. Chromatographia, 1968, v. 1, p. 2—7.
15. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 312 с.
16. Майофис И. М. Основы химии диэлектриков. М., «Высшая школа», 1963. 464 с.
17. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., «Химия», 1966. 461 с.
18. Справочник по пластическим массам. Под ред. М. И. Гарбара и др. М., «Химия», 1967. 153 с.
19. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 142 с.
20. Киселев А. В. В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. Вып. 2. Изд-во АН СССР, 1958, 216 с.
21. Березкин В. Г., Пахомов В. П. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1969, вып. 9, с. 102—109.
22. Brazhnikov V. V., Sakodynsky K. I. J. Chromatogr., 1968, v. 38, p. 244.
23. Hollis O. L. Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 309—313.
24. Smith J. R., Waddington D. J. J. Chromatogr., 1969, v. 42, p. 195.
25. Smith J. R., Waddington D. J. Analyt. Chem., 1968, v. 40, p. 523.
26. Klein A. "Poropak columns", Varian Bull., 1966, v. 128, p. 16.
27. Tansson B. O., Hallgren K. C., Widmark G. J. Chromatogr. Sci., 1970, v. 8, p. 398—407.
28. Захарова Т. К., Стыскин Н. Е. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1972, вып. 19, с. 142—145.

Насыпную плотность носителя определяют по разности масс (с точностью до 0,05 г) цилиндра с 100 см³ твердого носителя (P_2) и пустого мерного цилиндра (P_1):

$$\rho = \frac{P_2 - P_1}{100}$$

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Удельная поверхность — площадь внутренней поверхности пор, приходящаяся на единицу массы или объема носителя.

Наиболее широко используют макропористые носители с удельной поверхностью 0,5—3 м²/г. Такая удельная поверхность достаточна для создания равномерной пленки НЖФ оптимальной толщины, обеспечивающей наибольшее значение коэффициента массопередачи. К носителям с указанным значением удельной поверхности относятся хромсорб W, G, A; целит 545, хроматон N, инертон, порошок-1 и др.

Таблица III-1. Сравнительные значения массы жидкой фазы (сквалан) на единицу объема колонки и поверхности носителя

Носитель	Концентрация жидкой фазы, вес. %	Насыпная плотность, г/см ³	Нагрузка колонки НЖФ	
			г/см ³	г/м ²
Хромсорб W	10,65	0,33	0,039	0,095
Хромсорб G	5,65	0,58	0,033	0,120
Стерхамол	10,65	0,39	0,047	0,014
Фарфор	5,65	1,00	0,060	0,022
Тефлон	5,65	0,8	0,044	0,035
Хлорид натрия	1,0		0,021	0,010

Большим значениям удельных поверхностей (хромсорб P, стерхамол, C-22, Рисорб BLK и др.) обычно соответствует высокая адсорбционная активность носителей, что ограничивает их применение для разделения полярных соединений (особенно в случае неполярных или слабополярных жидких фаз). При использовании этих носителей полярные соединения обычно дают размытые асимметричные зоны. Однако для анализа некото-

рых веществ, в частности предельных углеводородов, при нанесении малых количеств (монослоев) жидких фаз, в газо-адсорбционном варианте эти носители обеспечивают высокую эффективность и, следовательно, наиболее предпочтительны [10—12].

Удельную поверхность обычно определяют хроматографическим методом, основанным на тепловой десорбции адсорбата (азот, аргон) в среде инертного газа (гелий). Изменяя концентрацию адсорбата в инертном газе, определяют изотерму сорбции, а затем рассчитывают удельную поверхность методом БЭТ [4—8]. Достаточно быстро можно определять удельную поверхность известного образца твердого носителя сравнительным вариантом этого метода по площади хроматографических пиков. Этот метод довольно прост и позволяет определять удельную поверхность в пределах от 0,01 до 600 м²/г. Известны и другие часто используемые газо-хроматографические методы определения удельной поверхности твердых тел [9].

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ

Эффективность работы хроматографической колонки в значительной степени определяется дисперсностью и однородностью частиц твердого носителя. Однако, как правило, однородность частиц меняется вследствие измельчения носителя (образование пыли) при заполнении хроматографических колонок и нанесении жидкой фазы. Это приводит к уменьшению эффективности разделения и увеличению сопротивления колонки. Таким образом, практически важной характеристикой твердых носителей является их механическая прочность.

Для сравнительной оценки прочности носителей предложено несколько методов, основанных на определении измельчения частиц носителя конкретной фракции. Например, механическая прочность хромсорбов G, P, W [13] может быть оценена следующим образом. Точную навеску носителя помещают на сито и туда же вносят стальные шарики, после чего сито встряхивают 5, 10 или 15 мин. По количеству отсеянной (прошедшей через сито) фракции оценивают механическую прочность. Например, из хромсорбов G, P и W с размером частиц 0,59—0,25 мм после обработки в течение 10 мин наибо-

лее прочным оказался хромосорб G (8,6% измельчения), затем хромосорб Р (27,7%) и менее прочный хромосорб W (53,4%).

Предложен также динамический метод определения механической прочности носителя [14], состоящий в определении потери массы твердого носителя после работы в кипящем слое в течение определенного времени. Кипящий слой моделирует истирание носителя при изготовлении сорбента и заполнении хроматографической колонки.

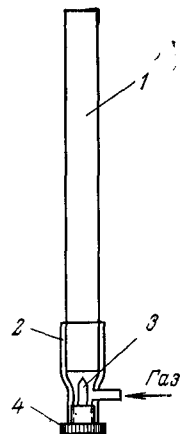


Рис. III-1. Устройство для определения механической прочности носителей:

1 — колонка; 2 — металлический стакан; 3 — игла (диаметр 3,9 мм); 4 — пробка с резьбой.

Кипящий слой твердого носителя создают в стеклянной колонке 1 (70×2,5 см), вставленной в металлический стакан 2 (рис. III-1). В нижнюю часть стакана смонтирована пробка 4 с иглой 3, а в боковой отвод подается с постоянной скоростью газ для создания кипящего слоя частиц носителя. В колонку следует помещать 10 см³ носителя фракции 0,25—0,4 мм и выдерживать в кипящем слое до 30 мин. По разности масс носителя до и после опыта оценивают механическую прочность носителя. Наиболее прочными являются прокаленные при высокой температуре носители (ИНЗ-1200, хромосорб G и др.), а также носители с частицами сферической формы (сферохромы-1 и 2). Описанный метод был применен также для оценки прочности гранул графитированной сажи, используемой в газо-адсорбционной хроматогра-

фии [15]. Следует отметить, что для довольно мелких частиц (<0,1 мм) носителей или сорбентов этот метод дает не совсем правильные результаты.

СТРУКТУРА ПОР

Наиболее важным параметром при оценке качества твердых носителей является структура пор, включающая такие характеристики, как суммарный объем пор и распределение пор по радиусам. Структура пор твердых носителей влияет на диффузионные процессы в газовой фазе, а также определяет характер распределения НЖФ на твердом носителе, что в конечном счете сказывается на массообмене в жидкой фазе.

Для определения структуры пор твердых носителей используют методы ртутной порометрии [16] и электронной микроскопии [17—26].

Метод ртутной порометрии, в основе которого лежит явление капиллярности, был впервые предложен Риттером и Дрейком [16]. Этим методом можно определять диаметры пор исследуемого объекта от 0,02 до 50—100 мкм, а также объемы пор от 0,001 см³/г и выше. Из данных ртутной порометрии может быть вычислена также и удельная поверхность носителя, однако, как уже отмечалось выше, для определения удельной поверхности целесообразнее использовать более простой метод тепловой десорбции.

Электронно-микроскопические исследования позволяют получать снимки и наблюдать локальное строение отдельных частей скелета носителя, при этом можно исследовать объекты прямым методом и методом реплик. По первому методу объект измельчают, тщательно растирают в ступке, затем наносят на подложку и изучают под микроскопом. При исследовании методом реплик можно применять любой вариант этого метода. Наиболее распространен метод угольных реплик, которые для повышения контрастности подтенивают тяжелыми металлами (золото, вольфрам, платина). Разрешающая способность рельефа поверхности зависит от свойств реплики, от характеристик электронного микроскопа и может достигать 4—10 Å.

На основании проведенных исследований пористой структуры было установлено [20, 21], что по размерам

пор носители можно разделить на две группы: I группа носителей имеет размер пор от 0,4 до 2 мкм (хромосорб Р, хезасорб, стерхамол, С-22 и др.); II группа с более широкими (2—9 мкм) порами (хромосорб W, целит-545, хроматон N, хромосорб G, порохром-1 и др.). Носители II группы с крупными легкодоступными порами и с однородным распределением пор по радиусам имеют большие объемы пор (1,3—2,2 см³/г). Носители I группы имеют небольшие объемы пор (0,5—0,9 см³/г), их используют для высокоэффективного разделения неполярных и слабополярных соединений. Эти носители проявляют довольно высокую адсорбционную и каталитическую активность.

рН ПОВЕРХНОСТИ

При оценке и выборе носителей следует обращать особое внимание на химические свойства носителей (кислотность или щелочность), поскольку этот показатель часто определяет ошибки качественного и количественного анализа, а также стабильность НЖФ. Значение рН может играть большую роль при разделении химически неустойчивых соединений. Например, каталитическая активность твердых носителей по отношению к реакциям изомеризации терпеновых углеводов обусловлена активными кислотными центрами на поверхности носителя. При рН водной суспензии твердого носителя около 8 (хромосорб W, целит 545, сферохром-1) превращения терпеновых углеводов не наблюдается, а при рН ≈ 7 (ИНЗ-1200, стерхамол) происходит резкое изменение состава смеси [27]. Поэтому в качестве граничного значения рН носителя для реакций изомеризации терпенов можно принять рН = 8 ÷ 9.

Большое значение имеет рН поверхности носителей при разделении соединений основного характера (амины, хинолины, пиридины, эпокисоединения), для которых требуются носители с рН > 7. Для разделения смесей, содержащих свободные жирные или ароматические кислоты, ангидриды и окислы, необходимы носители с рН ≤ 7. Такие носители получают промывкой исходного носителя растворами кислот, а затем нанесением на их поверхность небольших количеств труднолетучих минеральных или органических кислот (фосфорная, стеари-

новая, фталевая). Кислотность носителя можно повысить прокаливанием с H₂SO₄ при 350—400 °С (1 моль H₂SO₄ на 2 г носителя), при этом промывная вода имеет рН = 2 ÷ 3 [28].

Довольно убедительно было показано, что рН носителя оказывает также существенное влияние на стабильность НЖФ и ее верхний температурный предел [29—33].

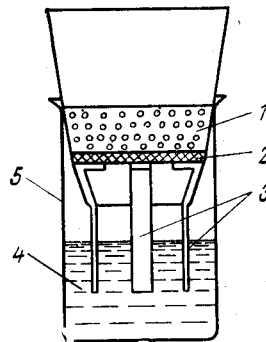


Рис. III-2. Прибор для смачивания твердого носителя при определении рН:

1 — твердый носитель; 2 — пористый стеклянный фильтр; 3 — полоски фильтровальной бумаги; 4 — бидистиллят; 5 — стакан.

Кислотность и щелочность носителей в основном оценивают по значению рН водных вытяжек из используемого порошка твердого носителя или 5%-ной суспензии. Более точный метод оценки рН носителей [14] состоит в определении рН насыщенного дистиллированной водой (бидистиллятом) порошка носителя. Определение проводят с помощью потенциометра с каломельным и стеклянным электродами. Образцы носителя по 20 см³ растирают в агатовой ступке и засыпают в стакан с стеклянным фильтром диаметром 40 мм (рис. III-2). Нижняя часть конического стакана имеет диаметр 30 мм. Для смачивания носителя снизу на фильтр прикрепляют 3—4 узкие полоски (ширина 4—5 мм) фильтровальной бумаги. Фильтр с закрепленными бумажными полосками ставят в маленький стакан с дистиллированной водой (бидистиллят рН = 6,4) так, чтобы половина полоски фильтровальной бумаги находилась в воде. Стакан с водой и носителем затем помещают в эксикатор и выдерживают 12—15 ч для полного и равномерного смачивания порошка носителя. В смоченный носитель устанавливают электроды и измеряют рН.

В табл. I-1 приведены значения рН, определенные вышеуказанным методом, на основании которых можно выделить две группы носителей: нейтральные $8 > \text{pH} > 7$ и щелочные $\text{pH} \geq 8$. Диатомитовые материалы, которые подвергаются в процессе изготовления носителя только термической модификации, дают носители нейтрального характера. Носители, полученные в процессе термической обработки с флюсовыми добавками карбонатов или гидроокисей щелочных металлов, имеют, как правило, $\text{pH} > 8$. Промывка таких носителей водой или кислотой (обычно соляной) значительно снижает щелочность. Необходимую характеристику рН поверхности носителя дают принятые многими фирмами специальные обозначения (индексы), которые показывают вид обработки поверхности, а именно: NAW — исходный, необработанный; AW — промытый кислотой; ABW (AW—BW) — промытый кислотой и обработанный затем основаниями (спиртовой раствор KOH); DMCS — обработанный диметилдихлорсиланом; HMDS — обработанный гексаметилдисилазаном и т. д.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

В хроматографической колонке кроме физического процесса разделения могут проходить нежелательные химические реакции, которые приводят к изменению разделительной способности сорбента, а также искажению качественных и количественных результатов анализа. Наиболее активное и в то же время избирательное действие на происходящие реакции оказывает твердый носитель, что обусловлено адсорбционными и химическими свойствами его поверхности (удельной поверхностью, объемом и размером пор, рН, наличием окислов металлов и др.). Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что твердые носители по своим физико-химическим характеристикам близки к алюмосиликатным катализаторам.

Для оценки каталитической активности твердых носителей предложено несколько методов. Представляет интерес метод оценки каталитической активности носителей по пиролизу циклогексана [34]. Пиролиз циклогексана рекомендуется проводить на различных носителях в потоке азота при сравнительно высоких темпера-

турах (400, 450 и 500 °C). Результаты этих исследований (табл. III-2) показывают, что наиболее инертным материалом для этой реакции является порошок золота. Из наиболее используемых носителей низкую каталитическую активность имеют газ-хром Р и хромосорб W. Довольно высокую активность имеет хромосорб А, силикагель, стерхамол и стальные нити. Характерно, что с ростом температуры увеличивается специфическое влияние твердого носителя на пиролиз циклогексана. Стальные нити, которые имеют практически ту же удельную поверхность, что и нити из стекла и кварца, активнее на порядок. Эти данные еще раз подтверждают необходимость использовать в газо-жидкостной хроматографии носители с минимальным содержанием окислов тяжелых металлов, а в капиллярной хроматографии — стеклянные колонки.

Таблица III-2. Выход продуктов пиролиза (в %) на разных носителях при различных температурах [34]

Носители	400 °C	450 °C	500 °C
Порошок золота	0,0	0,0	0,0
Кварцевые нити	0,0	0,83	1,80
		0,79	2,01
Стекланные нити	0,0	—	4,86
			5,14
Газ-хром Р (0,59—0,25 мм)	0,0	2,04	6,16
Хромосорб W (0,25—0,177 мм)	0,53	2,09	5,65
	0,52	5,38	11,2
		5,36	10,7
Хромосорб Р (0,25—0,177 мм)	1,79	6,77	56,4
	1,59	7,36	56,5
Хромосорб G (0,59—0,25 мм)	1,84	11,5	41,4
	1,92	12,0	40,8
Хромосорб А (0,59—0,25 мм)	2,00	16,0	70,3
	2,03	16,8	70,8
Силикагель (0,25—0,177 мм)	6,44	27,2	100,0
	6,10	27,8	100,0
Стальные нити	8,57	33,9	48,6
	8,36	35,3	49,2
Стерхамол (0,1—0,2 мм)	13,7	34,1	93,8
	14,4	36,0	94,1

Аналогичные данные получены при пиролизе полярных соединений. Уже при 200 °C на хромосорбах W, G и Р, а также на газ-хром Р (наиболее инертный носи-

тель) в продуктах пиролиза циклогексанола были идентифицированы циклогексен и бензол. Подобно циклогексанолу сравнительно легко подвергаются пиролизу на различных носителях (естественно, с образованием других продуктов) циклопентанол и *n*-пропанол.

Каталитическую активность различных носителей исследовали также в импульсном газохроматографическом

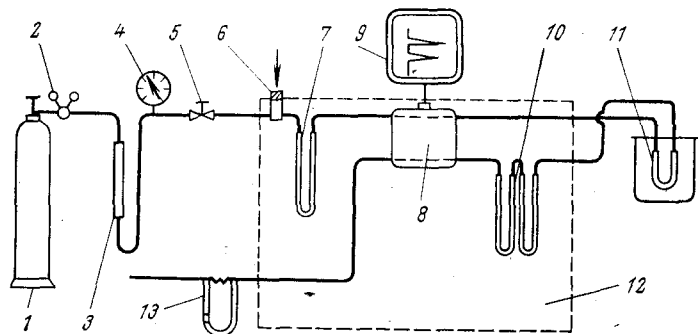


Рис. III-3. Установка для определения каталитической активности носителей:

1 — баллон с газом; 2 — редуктор; 3 — осушительная колонка; 4 — манометр; 5 — вентиль тонкой регулировки потока газа; 6 — узел ввода пробы; 7 — реактор; 8 — детектор; 9 — потенциометр; 10 — разделительная колонка; 11 — ловушка; 12 — термостат; 13 — реометр.

режиме по реакции дегидратации циклогексанола (рис. III-3) [14]. В реактор 7 (колонка длиной 50 см диаметром 4 мм) засыпают предварительно просушенный при 300 °С в течение 3 ч исследуемый носитель; через узел ввода пробы 6 в потоке газа-носителя вводят циклогексанол (0,5—0,8 мг). Скорость газа-носителя (гелий) 50 см³/мин. При прохождении пробы через твердый носитель при 180 °С происходит дегидратация циклогексанола с образованием циклогексена, воды и других неидентифицированных продуктов. Продукты превращения циклогексанола фиксируются на хроматограмме в виде одного неразделенного пика 1 (рис. III-4). Катализат поступает в ловушку 11 (см. рис. III-3) (колонка длиной 20 см, диаметром 3 мм), охлаждаемую жидким азотом. Для создания развитой и инертной поверхности ловушка 11 заполнена стеклянными шариками диаметром 1—2 мм, которые предварительно были отмыты го-

рячей соляной кислотой, а затем дистиллированной водой. После окончания реакции дегидратации (фиксируется на хроматограмме) ловушку 11 с катализатом

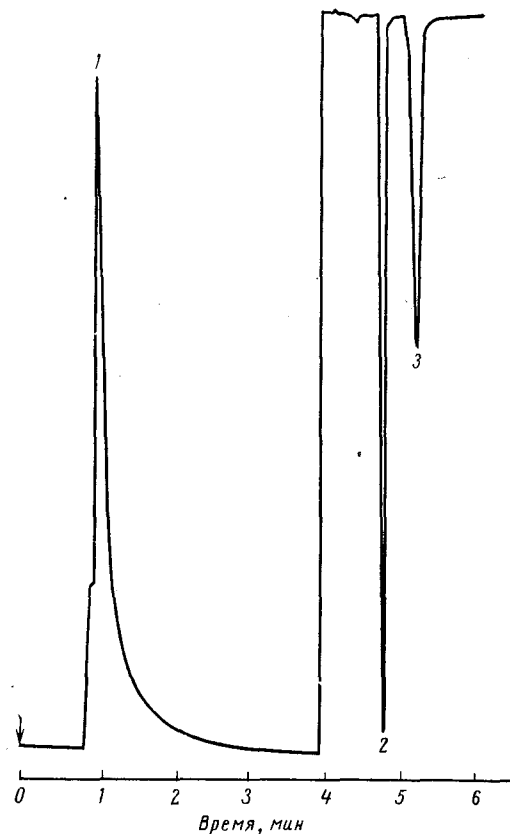


Рис. III-4. Хроматограмма дегидратации спирта и разделения полученного катализата:

1 — продукты дегидратации спирта; 2 — циклогексен; 3 — циклогексанол.

быстро нагревают электрической печью (300 °С), продукты поступают на хроматографическую колонку 10 для разделения. Разделительная колонка (длиной 200 см, диаметром 4 мм) заполнена полиэтиленгликольадипина-том (10 вес. %), нанесенным на предельно дезактиви-

рованный носитель (целит 545, хромосорб W, газ-хром Р и др.). В качестве детектора использовали катарометр с двумя рабочими ячейками: для установления окончания реакции (выход самописца на нулевую линию) и для определения разделяемых компонентов.

Идентификацию циклогексанола и циклогексена в каталлизате проводили по хроматографическим параметрам смеси этих компонентов известного состава, а также по физико-химическим характеристикам продукта превращения, выделенного на препаративном хроматографе (определяли иодное число и рефракцию). По полученным хроматограммам рассчитывали количество (P) образовавшегося циклогексена (в %):

$$P = \frac{S_1}{S_1 + S_2} \cdot 100$$

где S_1 и S_2 — площади пиков циклогексена и циклогексанола.

Полученные данные показывают, что каталитические свойства носителей существенно различны. Степень превращения циклогексанола изменяется для исследуемых носителей в широких пределах от 0,5 до 100%. Носители целит 545, хромосорбы W и G, полученные кальцинированием с флюсовыми добавками ($pH > 8$) и имеющие низкую удельную поверхность, являются достаточно инертными по отношению к этой реакции и практически не вызывают образования циклогексена. Носители с удельной поверхностью ≥ 5 м²/г и, особенно, содержащие много окислов железа и алюминия (ИНЗ-600, стерхамол, хромосорб Р и др.), инициируют сильную дегидратацию циклогексанола.

Таким образом, в первом приближении можно утверждать, что наиболее каталитически инертными являются носители второй группы.

В практике газовой хроматографии применяют и другие методы оценки каталитической активности твердых носителей:

1) по дегидратации изопропилового спирта и крекингу кумола в импульсном газохроматографическом режиме [21—22];

2) по реакции изомеризации α -пинена [35];

3) по продуктам разложения (крекинга) терпеновых углеводородов, карбонильных соединений, сложных эфиров и др. [36];

4) по появлению отрицательного пика (образование воды) для смеси бензол, *n*-бутанол и циклогексанол [37].

Сопоставление результатов исследования каталитической активности носителей в реакции дегидратации циклогексанола с результатами исследования термической стабильности некоторых НЖФ на тех же носителях показало, что существует связь между этими характеристиками. Например, увеличение каталитической активности носителя приводит к ухудшению термической стабильности апиезона L. Однако для динонилфталата такой связи не наблюдается, что, по-видимому, можно объяснить влиянием химической природы поверхности (рН) носителя на стабильность этого эфира.

Таким образом, твердые носители должны обладать определенными каталитическими свойствами, отвечающими свойствам НЖФ и разделяемых компонентов. Наибольшее значение этому следует придавать в случае работы при высоких температурах и при разделении термолабильных, а также химически активных соединений (стероиды, алкалоиды, гликоли, терпены и т. д.).

АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

Адсорбция анализируемых соединений на твердом носителе оказывает существенное влияние на хроматографический процесс. Адсорбционные эффекты на носителях, обусловленные энергетической и химической неоднородностью их поверхности, особенно четко проявляются у полярных соединений при использовании неполярных или слабополярных НЖФ. Эффективность разделения, симметрия хроматографических пиков, объемы удерживания, порядок элюирования компонентов, критерии разделения, т. е. все основные параметры, могут изменяться в зависимости от адсорбционных свойств твердых носителей. Следовательно, в газо-жидкостной хроматографии для получения надежных и достоверных данных необходимы достаточно точные методы определения адсорбционной активности носителей и способы подавления (нейтрализации) этой активности.

Довольно однозначно адсорбционную активность твердых носителей можно определить по изотермам адсорбции соединений различных классов [21, 39—41].

На рис. III-5 приведены изотермы бензола и метанола на трех твердых носителях [21]. Приведенные изотермы были получены из хроматографических данных при 70 °С для равновесного процесса и рассчитаны по методу Глюкауфа [38]. Из рис. III-5 видно, что изотермы бензола практически линейны и для сферохрома-1 и хромосорба W они почти совпадают; на порохроме-1 изотерма идет ниже, т. е. порохром-1 менее специфический адсорбент, чем хромосорб W и сферохром-1. Совершенно иные изотермы получены на этих носителях для метанола. Изотермы нелинейны; на сферохроме-1 наклон изотермы самый большой, а на хромосорбе и порохроме-1 они близки и проходят ниже. Таким образом, сферохром-1 довольно специфичен к метанолу и является адсорбционно-активным носителем.

Широко распространен метод оценки адсорбционной активности твердых носителей по форме кривой хроматографического пика, т. е. по его асимметрии, так как асимметрия в основном обусловлена нелинейностью изотермы адсорбции. Однако асимметрия пика не всегда характеризует однозначно активность носителя, так как размытые пики могут наблюдаться и в тех случаях, когда изотерма линейна, а зона размывается вследствие кинетических факторов: плохое продувание застойных мест, медленная десорбция вещества из зерен носителя и т. д. Для оценки активности носителя этим методом рекомендуется использовать сорбенты с небольшими количествами (3—10 вес. %) неполярных или слабополярных НЖФ (сквалан, вазелиновое масло, апиезоны и др.). В качестве адсорбатов применяют соединения, относящиеся к разным классификационным группам, введенным в практику Киселевым [42]. В большинстве случаев хроматографические пики спиртов (молекулы группы D), ароматические углеводороды, нитрилы (группа B) на носителях I типа имеют очень размытую заднюю границу, что связано с высоким адсорбционным потенциалом поверхности этих сорбентов. На носителях II типа обычно пики узкие и почти симметричные. Количественная оценка сорбционной активности носителей по асимметрии пика описана в литературе [26, 43—46].

Для равновесной проявительной хроматографии адсорбционную активность на носителе можно оценить

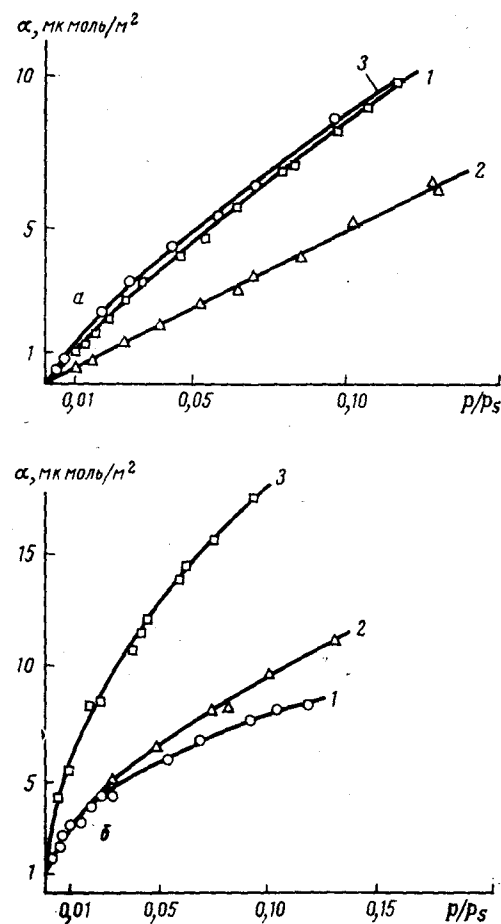


Рис. III-5. Абсолютные изотермы бензола (а) и метанола (б) на различных носителях:

1 — хромосорб W; 2 — порохром-1; 3 — сферохром-1.

элюентным методом, исходя из общего уравнения исправленного объема удерживания, учитывающего растворимость вещества в НЖФ и адсорбцию на межфазных границах газ — жидкость и жидкость — твердое тело (см. гл. IV). Парциальный объем удерживания, обусловленный адсорбцией хроматографируемого вещества на границе раздела НЖФ — твердое тело, характеризует адсорбционную активность поверхности твердого носителя [47—50]. При оценке адсорбционной активности

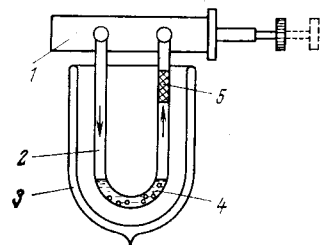


Рис. III-6. Узел насыщения инертного газа парами адсорбата при фронтальном методе оценки адсорбционной активности твердых носителей: 1 — кран-дозатор хроматографа; 2 — сатуратор; 3 — сосуд Дьюара; 4 — абсолютированный этанол; 5 — сетчатый фильтр.

носителей по элюентному методу следует учитывать зависимость объема удерживания от размера пробы [51—54]. Это осложняет сравнительную оценку адсорбционных свойств носителей, поскольку довольно трудно периодически воспроизводить определенную и небольшую концентрацию адсорбата. Известно, например, что при исследовании адсорбционных свойств некоторых носителей по величинам удерживания элюентным методом ошибка в определении объема удерживания составляла до 50% и, кроме того, зависела от последовательности введения пробы [52].

Для уменьшения погрешностей, связанных с процессом дозирования и стандартизации хроматографического способа оценки адсорбционных свойств носителей, был применен фронтальный метод [52]. Использование этого метода позволяет создавать постоянную концентрацию одного или нескольких компонентов в непрерывном потоке инертного газа, который пропускают через сатуратор, а полученную стандартную смесь затем подают в колонку с твердым носителем (рис. III-6).

Естественно, вместо «проявительной волны» на хроматограмме в момент проскока получается фронт концентраций. Поскольку выходная кривая при фронталь-

ном методе обычно имеет S-образную форму, то за момент проскока условно было принято появление половинной концентрации (точка A). После фиксирования максимальной концентрации (x_0) сатуратор отключали и сорбент продували чистым газом-носителем. Хроматограмма, полученная фронтальным методом (носитель сферохром-1), приведена на рис. III-7. В качестве адсорбата применяли абсолютированный этанол.

Для создания определенной концентрации паров этилового спирта в газе-носителе последний пропускали через U-образный сатуратор, присоединенный к крану-дозатору, и термостатировали льдом при нулевой температуре. Как показали эксперименты, при фронтальном методе время до проскока воспроизводится с точностью не более $\pm 10\%$, т. е. ошибка эксперимента значительно меньше, чем при элюентном методе.

Данные, полученные фронтальным методом, коррелируют с объемами удерживания при элюентном методе и согласуются с имеющимися представлениями об адсорбционных свойствах исследованных носителей. Хромосорб W, хромосорб G и особенно модифицированные гексаметилдисилазаном образцы носителей имеют низкую адсорбционную активность. Стерхамол является высокоактивным носителем и элюентным методом (при низких концентрациях этанола) не удавалось количественно оценить его адсорбционную активность. Предлагаемый фронтальный метод открывает возможности для исследования сорбентов такого типа, как стерхамол.

Метод может быть осуществлен на обычном хроматографическом оборудовании, однако, требуются четко воспроизводимые условия эксперимента (температура колонки и сатуратора; скорость газа-носителя и состав адсорбата).

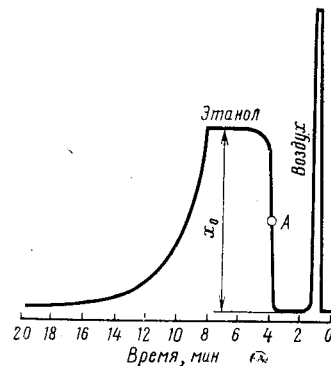


Рис. III-7. Выходная кривая концентрационного фронта этанола (носитель — сферохром-1).

Таким образом, имеется достаточно методов определения адсорбционной активности порошкообразных твердых носителей. Для капиллярных колонок дать четкие рекомендации не представляется возможным, хотя и проведены серьезные исследования по оценке адсорбционных свойств капилляров.

На основании проведенных многочисленных исследований адсорбционных свойств твердых носителей различными методами можно утверждать, что I группа носителей является наиболее адсорбционно-активной, а II группа имеет сравнительно низкие адсорбционные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители. М., «Химия», 1972.
2. Руководство по газовой хроматографии. [Сборник статей] М., «Мир», 1969.
3. Лурье А. А. Газовая хроматография, вып. 5. М., НИИТЭХИМ, 1970, 11 с.
4. Nelson F. M., Eggertson F. T. Anal. Chem. 1958, v. 30, p. 1387.
5. Grubner O., J. Phys. Chem., 1961, v. 216, p. 286.
6. Ettre L. S., Brenner N., Ceplinski E. W. Z. Phys. Chem. 1962, N 1/2, p. 17.
7. Буянова Н. Е., Гудкова Г. Б., Карнаухова А. Н. «Кинетика и катализ». 1964, т. 6, с. 1085.
8. Гаврилова Т. Б., Киселев А. В. ЖФХ, 1965, т. 39, с. 2582.
9. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография, М., «Наука», 1967, 132 с.
10. Hanneman W. W., Spencer C. F., Johnson J. F. Anal. Chem., 1960, v. 32, p. 1386.
11. Favre Y. A., Kollerbach L. R. Anal. Chem. 1960, v. 32, p. 1386.
12. Коняшина Р. А., Никифорова Т. С., Пахомов В. П. Химия твердого топлива. 1967, № 3, с. 60.
13. Проспект фирмы «Johns — Manville», FF—121.
14. Пахомов В. П., Мусаев И. А., Березкин В. Г. и др. «Нефтехимия». 1967, т. 7, с. 631.
15. Киселев А. В., Ковалева Н. В., Торбина Л. Н. Газовая хроматография, вып. 15. М., НИИТЭХИМ, 1971, 5 с.
16. Ritter H. L., Drake L. C. Industr. and Engin. Chem., Anal. ed. 1943, v. 17, p. 782.
17. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Куперман М. Е. и др. Газовая хроматография, вып. 12. М., НИИТЭХИМ, 1970, 5 с.
18. Baker W. Y., Lee E. W., Wall R. F. Gas Chromatography. Ed. N. Brenner. Academic Press, New—York, 1961, 21 p.
19. Шефтер В. Е., Буркат Т. М., Дементьева М. И. и др. Газовая хроматография, Дзержинск, Изд. Дзержинск. филиала ОКБА, 1966, 212 с.

20. Ottenstein D. M. J. Gas Chromatography, 1963, v. 1, p. 11.
21. Брызгалова Н. И., Канд. дис. М., МГУ, 1969.
22. Брызгалова Н. И., Гаврилова Т. Б., Киселев А. В. и др. Газовая хроматография, вып. 15, М., НИИТЭХИМ, 1971, 61 с.
23. Пахомов В. П. Канд. дис. М., Изд. АН СССР, ИНХС им. А. В. Топчиева, 1968.
24. Шефтер В. Е. Канд. дис. Л., ВНИИНефтехим, 1968.
25. Blandenet G., Robin J., C. r. Acad. Sci. 1962, v. 225, p. 1113.
26. Blandenet G., Robin J. J. Gas Chromatogr. 1964, v. 2, p. 225.
27. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968, с. 791.
28. Нориков Ю., Базарова К., Литвинов Л. Мясная индустрия СССР. 1967, т. 3, с. 35.
29. Akiyoshi S., Matsuda T., Akune K. Japan Analyst, 1961, v. 10, p. 960.
30. Hawkes S. Y., Mooney E. F. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 1473.
31. Gerrard W., Hamkes S. J., Mooney E. F. Gas Chromatography, ed. R. P. W. Scott, London, Butterworths, 1960, p. 199.
32. Liptay G., Takacs I. J. Chromatogr. 1966, v. 24, p. 22.
33. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Проскурнева Е. Г. ЖФХ, 1967, т. 41, с. 2055.
34. Verzele M., Van-Cauweberge K., Bouche J. J. Gas Chromatogr. 1967, v. 5, p. 114.
35. Lukes V., Komers R., Herout V. J. Chromatogr. 1960, v. 3, p. 303.
36. Matsuura T., Agatani T., Komae H. S. Hayashi, J. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 64, p. 795.
37. Вигдергауз М. С. Хим. и технол. топлива. 1968, № 3, с. 60.
38. Gluckauf E. G. Disc. Faraday Soc. 1949, v. 7, p. 199.
39. Гаврилова Т. Б., Киселев А. В. Газовая хроматография, Изд. Дзержинского филиала ОКБА, Дзержинск, 1966, 204 с.
40. Шефтер В. Е., Буркат Т. М., Дементьева М. И. и др. Газовая хроматография, Изд. Дзержинского филиала ОКБА, Дзержинск, 1966, с. 212.
41. Брызгалова Н. И., Гаврилова Т. Б., Киселев А. В. и др. «Нефтехимия», 1968, т. 8, с. 915.
42. Kiselev A. V., Gas Chromatography, 1964. Ed. A. Goldup, London, 1965, p. 238.
43. Трубников В. Н., Пахомов В. П., Березкин В. Г. и др. ЖАХ, 1967, т. 22, с. 1545.
44. Мусаев И. А., Санин П. И., Пахомов В. П. и др. «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 131.
45. Staszemski R., Janak J. Collection Czech. Chem. Commun, 1962, v. 27, p. 532.
46. Стыскин Е. Л., Тарадай Е. П., Шарпанова И. К. Зав. лаб. 1971, т. 37, с. 1182.
47. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Старобинец Л. Л. и др. «Нефтехимия», 1965, т. 5, с. 438.
48. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Проскурнева Е. Г. Химия твердого топлива. 1965, № 6, с. 79.

49. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Татаринский В. С. и др. ДАН СССР. 1968, т. 180, с. 1135.
50. Березкин В. Г. Успехи хроматографии, М., «Наука», 1972, 215 с.
51. Ugone P., Parcher J. E. Anal. Chem. 1968, v. 38, p. 270.
52. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Алишоев В. Р. Газовая хроматография, вып. 11, М., НИИТЭХИМ, 1969, 8 с.
53. Березкин В. Г., Пахомов В. П. ЖФХ, 1968, т. 42, с. 1844.
54. Березкин В. Г., Татаринский В. С. Газо-хроматографические методы анализа примесей. М., «Наука», 1970, 11 с.

ГЛАВА IV

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ВЕЛИЧИНЫ УДЕРЖИВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основной равновесной хроматографической характеристикой вещества в газовой хроматографии является объем удерживания. На основании значений относительных или абсолютных объемов удерживания хроматографируемых соединений определяют качественный состав анализируемых смесей [1—7] и различные физико-химические характеристики соединений (коэффициент распределения, теплоту растворения, коэффициент активности и т. п.) [6—8].

В газо-жидкостной хроматографии связь между истинным объемом удерживания (V_N) и коэффициентом распределения (K_i) выражается уравнением (см. например [6, 7, 9]):

$$V_N = K_i V_l \quad (IV-1)$$

где V_l — объем неподвижной жидкой фазы в колонке.

В качественном анализе для идентификации хроматографических зон используют величины относительных объемов удерживания (r_i) или индексов удерживания I_i [10, 11], которые являются функцией соответствующих относительных величин удерживания:

$$r_i = \frac{V_{Ni}}{V_{Nst}} = \frac{K_{ii}}{K_{ist}} \quad (IV-2)$$

$$I_i = \frac{100z + 100 \lg r_{iz}}{\lg r_{z+1,z}} \quad (IV-3)$$

где V_{Ni} , V_{Nst} — истинные объемы удерживания i -го и стандартного соединения; K_{ii} , K_{ist} — коэффициенты распределения i -го и стандарт-

ного соединений; r_{iz} — относительный объем удерживания i -го соединения (стандарт — n -алкан с z атомами углерода); $r_{z+1,z}$ — относительный объем удерживания алкана, содержащего $(z+1)$ углеродных атомов по отношению к алкану, содержащему z углеродных атомов, причем $1 \leq r_{iz} \leq r_{z+1,z}$.

Как следует из приведенных уравнений, относительный объем удерживания и индекс удерживания не зависят от свойств твердого носителя и содержания НЖФ, а истинный объем удерживания определяется только коэффициентом распределения хроматографируемого соединения между жидкой и газовой фазами и объемом НЖФ в колонке. В работе [12] была показана инвариантность величин относительных объемов удерживания по отношению к ряду условий хроматографического эксперимента. Справедливость соотношения (IV-1), а следовательно, и (IV-2) для ряда конкретных систем была подтверждена экспериментально путем сравнения значений коэффициентов распределения, определенных хроматографическим и классическим (статическим) методами [13, 14].

В качестве примера в табл. IV-1 [15] приведены значения коэффициентов распределения n -гептана и изопропанола в системе газ — диизодецилфталат [13], а также бензола и циклогексана в системе газ — крезильовый эфир полиэтиленгликоля [14].

Как следует из приведенных в табл. VI-1 данных, значения коэффициентов распределения, измеренные статическим и газохроматографическим методами согласуются удовлетворительно.

Большое число исследований было посвящено определению другой равновесной величины — коэффициента активности γ^0 , характеризующего взаимодействие летучего вещества и НЖФ:

$$\gamma^0 = \frac{RTp_i}{K_i p^0 M} \quad (IV-4)$$

где γ^0 — коэффициент активности при бесконечном разбавлении; R — газовая постоянная; T — термодинамическая температура; p_i — плотность НЖФ; K_i — коэффициент распределения, определяемый из газо-хроматографических данных по уравнению (IV-1); p^0 — давление насыщенных паров летучего вещества при температуре T ; M — молярная масса НЖФ.

Экспрессный и простой газохроматографический метод определения коэффициентов распределения и активности летучих соединений уже в начальный период свое-

Таблица IV-1. Коэффициенты распределения в системе газ—жидкость

Летучее вещество	Нелетучий растворитель (НЖФ)	Температура, °C	Коэффициент распределения, полученный методом	
			газохроматографическим	статическим
<i>n</i> -Гептан	Диизодецилфталат	105	55±3	57,1±1
Пропанол-2	То же	105	28±3	25,8±1
Бензол	Крезильовый эфир поли-этиленгликоля	80	71,6	73,0
Циклогексан	То же	80	18,9	19,9

го развития начинают применять для определения γ^0 и K_1 [13—16, 17, с. 120; 18].

Значения коэффициентов активности для неполярных и слабополярных систем, измеренные газохроматографическим и статическим методами, удовлетворительно согласуются. Так коэффициент активности *n*-гексана в 1,2,4-трихлорбензоле, по данным газо-хроматографических измерений [17], равен 2,90, а по данным статических измерений — 2,93. Однако для других систем, например из полярного растворенного вещества и неполярной неподвижной жидкости, наблюдается иная картина. Пики спиртов, альдегидов, кетонов или сложных эфиров в углеводородном растворителе, в частности, в гексадекане, полученные в этих случаях, были наклонены и имели значительные хвосты, а время удерживания сильно зависело от размера пробы, причем при больших пробах время удерживания было меньше, чем при малых. Это указывает на остаточную адсорбцию полярного растворенного вещества на носителе. На всех неорганических носителях, применяемых в современной практике, наблюдаются аналогичные явления. Некоторые изменения в сторону улучшения достигаются, если эти минералы обработать диметилдихлорсиланом, но все же результаты не были надежными.

Эти трудности удалось преодолеть путем применения в качестве материала носителя очень тонких металлических спиралей. Неподвижную жидкость вводили в ко-

лонку после заполнения ее металлическими спиральями. Количество присутствовавшей жидкости вычисляли из удерживаемого объема соединения (*n*-пентана), для которого известен коэффициент распределения между жидкостью и газовой фазой. В результате дальнейшего изучения роли адсорбции на поверхности твердого носителя в газо-жидкостной хроматографии, Бохемел с сотр. [19] показал, что адсорбция полярных соединений существенна даже для сорбента с большим содержанием неполярной жидкой фазы. Например, на сорбенте, содержащем 20% сквалана, время удерживания ацетона уменьшается приблизительно вдвое после подавления адсорбционной активности кремнеземного твердого носителя путем модификации его поверхности гексаметилдисилазаном; одновременно в результате модификации улучшается и симметричность пика ацетона. Таким образом, вследствие адсорбции на носителе объемы удерживания хроматографируемых соединений не являются прямо пропорциональными объему неподвижной жидкой фазы в колонке [19], что противоречит уравнению (IV-1).

Уже в первой работе по газо-жидкостной хроматографии Джеймс и Мартин обратили внимание [20] на влияние адсорбции хроматографируемых веществ на поверхности твердого носителя. Причем для уменьшения адсорбции анализируемых соединений (органических кислот) твердый носитель (кизельгур) модифицировали фосфорной кислотой, а в силиконовое масло (НЖФ) вводили стеариновую кислоту. Для анализа аминов носитель предварительно обрабатывали щелочью. В дальнейшем была показана существенная роль адсорбции на твердом носителе в газо-жидкостной хроматографии [21; 22, с. 7; 23; 24, с. 280; 25; 26, с. 40; 27; 28, с. 231; 29—31], в частности, отмечалось влияние типа используемого твердого носителя и содержания НЖФ на твердом носителе на абсолютные и относительные величины удерживания, а также на форму хроматографических зон. В качестве примера влияния твердого носителя на величины удерживания в табл. IV-2 приведены значения индексов удерживания некоторых полярных соединений на полярной и неполярной жидких фазах в зависимости от типа используемого твердого носителя [30].

Как следует из данных табл. IV-2, значения индекса удерживания практически для всех изученных соедине-

Таблица IV-2. Значения индексов удерживания разделяемых соединений, полученные при 100°C на колонках 1,50×0,004 м, заполненных различными носителями с 10% сквалана (I) и 10% ПЭГ-400 (II) [30]

Носитель	Индексы удерживания									
	Гексанол-2		Хлорбензол		Пентанол-1		2-Метилгептанол-2		Бензонитрил	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Хромосорб W	774,0	1147,1	825,7	1252,9	800,0	1347,2	939,5	1377,0	918,6	1644,4
Целит	747,2	1170,0	826,0	1275,0	763,5	1369,4	902,3	1397,9	904,2	1675,8
Анакром	733,3	1177,9	826,8	1283,5	714,9	1384,2	885,2	1408,8	896,5	1696,8
Хромосорб G	732,6	1179,0	826,9	1284,2	714,4	1381,2	885,3	1409,2	896,6	1693,3
Газ-хром Q	730,9	1181,8	826,8	1287,6	703,9	1386,6	883,2	1414,9	893,1	1702,3
Хромосорб G силианизированный	728,7	1186,4	826,5	1293,0	694,9	1390,7	883,8	1419,1	893,9	1709,0

ний существенно зависят от типа используемого твердого носителя. Эта зависимость осложняет использование табличных данных по величинам удерживания для проведения идентификации хроматографических пиков и находится в противоречии с уравнениями (IV-2) и (IV-3), по которым относительные величины удерживания не зависят от типа твердого носителя и содержания НЖФ.

Таким образом, развитие газо-жидкостной хроматографии показало, что уравнения (IV-1) и (IV-2) справедливы далеко не во всех случаях. Мошьер и Сиверс [31] отмечали, что теоретически роль твердого носителя в газо-жидкостной хроматографии сводится к поддержанию НЖФ в таком состоянии, чтобы через нее мог проходить газовый поток. В действительности твердый носитель зачастую оказывает заметное влияние на элюционные характеристики (например, форму пика, время удерживания, образование хвоста) летучих компонентов. «Чистая» газо-жидкостная хроматография, в которой величины удерживания и другие хроматографические характеристики соединений определяются только свойствами НЖФ, на практике часто не реализуются. Ограниченная область применения уравнений (IV-1) и (IV-2) объясняется использованием при их выводе слишком идеализированной модели сорбента, не учитывающей его полифазности (гетерогенности). Согласно этой упрощенной модели, адсорбция на поверхностях раздела (например, газ—НЖФ, НЖФ—твердый носитель) отсутствует, а сорбция происходит только в пленке НЖФ, свойства которой не отличаются от свойств чистой НЖФ в большом объеме. Поэтому для количественного объяснения закономерностей измерения величин удерживания на сорбенте, содержащем НЖФ, необходимо рассмотреть более реальную модель этого сорбента, обратив внимание на распределение НЖФ на поверхности твердого носителя.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ

Величины удерживания хроматографируемых соединений определяются в значительной мере распределением НЖФ на поверхности твердого носителя. Известно несколько моделей распределения НЖФ на твердом но-

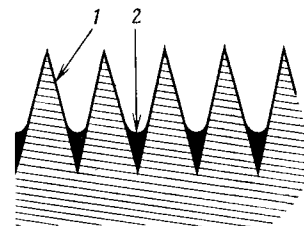
сителе, обоснованных экспериментальными данными и теоретическими представлениями: 1) по массопередаче (анализ значений коэффициентов сопротивления массообмену в уравнении Ван-Деемтера), 2) по порометрическому исследованию сорбентов, 3) по изменению поверхности сорбентов с увеличением содержания НЖФ на твердом носителе, 4) по изменению давления паров НЖФ с увеличением концентрации НЖФ, 5) по хемосорбции хроматографируемого вещества химически активным твердым носителем.

В литературе были высказаны различные точки зрения о характере распределения НЖФ на поверхности твердого носителя. Пленка НЖФ может, вообще говоря, покрывать поверхность твердого носителя полностью или частично, образуя отдельные островки. Она может иметь одинаковую толщину (равномерное распределение) или толщина может изменяться от одного микроучастка к другому (неравномерное распределение).

По мнению Жуховицкого и Туркельтауба [6], представление о пленке описывает явление (размывание хроматографической зоны) хуже, чем представление о совокупности микрокапель неподвижной фазы на носителе. Ван-Деемтер и сотр. в своей известной работе по теории размывания хроматографических зон в газожидкостной хроматографии [32] приняли пленочную модель и высказали два предположения о возможном распределении НЖФ на твердом носителе: 1) НЖФ покрывает поверхность твердого носителя сплошной пленкой одинаковой толщины, 2) НЖФ образует на поверхности твердого носителя пленку различной толщины, причем НЖФ заполняет, в основном, поры малого диаметра. Эффективная толщина пленки НЖФ, рассчитанная на основании зависимости ВЭТТ от скорости потока газа-носителя по уравнению Ван-Деемтера для сорбента, полученного путем нанесения 30% вакуумной смазки на целит или стерхамол, составляет $0,9 \cdot 10^{-5}$ — $1,0 \cdot 10^{-5}$ м. Средняя толщина пленки НЖФ при условии равномерного покрытия жидкой фазой всей поверхности твердого носителя составляет всего около $1,0 \cdot 10^{-7}$ м. Существенно большая (приблизительно в 100 раз) эффективная толщина пленки НЖФ, найденная из кинетических измерений по уравнению Ван-Деемтера, свидетельствует, по-видимому, в пользу того, что значительная часть НЖФ находится в

мелких порах. Такое распределение приводит к резкому увеличению эффективной толщины пленки, а следовательно, к увеличению ВЭТТ. Этой же концепции придерживается и Кейлеманс [18], который считает, что жидкость под действием капиллярных сил скапливается прежде всего в мельчайших порах и отверстиях. С увеличением количества жидкости заполняются поры более крупных размеров. В жидкой фазе расстояние, на кото-

Рис. IV-1. Модель распределения НЖФ на твердом носителе в газожидкостной хроматографии [34]:
1 — адсорбированная НЖФ; 2 — капиллярная НЖФ.



рое должна продиффундировать молекула, равно средней длине капилляра, заполненного жидкостью.

Преимущественное первоначальное заполнение узких пор твердого носителя НЖФ было впервые экспериментально доказано Бейкером с сотр. [33, с. 21] путем проведения порометрического исследования исходного твердого носителя (типа хромосорба Р) и твердого носителя, импрегнированного различным количеством НЖФ (5—33%). Данные порометрического исследования этих сорбентов свидетельствуют о том, что поры малого диаметра заполняются жидкой фазой в первую очередь. НЖФ, по-видимому, образует также скопления внутри узких пор и покрывает тонкой пленкой остальную поверхность твердого носителя.

Равновесная теория распределения НЖФ на твердом носителе была развита Гиддингсом [34]. На рис. IV-1 приведена предложенная им модель распределения НЖФ на шероховатой поверхности твердого носителя. Согласно теории Гиддингса, НЖФ покрывает непрерывной пленкой поверхность твердого носителя; часть ее находится в капиллярах (капиллярная жидкость), часть сплошным тонким слоем покрывает внутренние стенки пор большого радиуса (адсорбированная жидкость). При равновесном распределении НЖФ на твердом носителе химический потенциал для всех типов НЖФ есть

величина постоянная и равная для всех фаз. Условие равновесия можно выразить и в другой форме: изменение химического потенциала, измеряемое как разность между химическим потенциалом жидкости данного типа и жидкости в большом объеме, также есть величина постоянная.

Изменение химического потенциала жидкости при заполнении ею капилляра описывается уравнением Кельвина.

$$\Delta\mu_k = \frac{2\theta V_{Ml}}{r_{lk}} \quad (IV-5)$$

где θ — коэффициент поверхностного натяжения; V_{Ml} — молярный объем жидкости; r_{lk} — радиус кривизны поверхности жидкости в капилляре (при полном смачивании равен радиусу капилляра).

Изменение химического потенциала НЖФ, находящейся на поверхности твердого носителя в форме полимолекулярной пленки («адсорбированная жидкость»), приближенно описывается уравнением

$$\Delta\mu_a = \frac{\Delta E V_{Ml}}{N_A d_s^3} \quad (IV-6)$$

где ΔE — разность мольных средних энергий взаимодействия для атомных пар в системах жидкость — твердый носитель и жидкость — жидкость; N_A — число Авогадро; d_s — толщина слоя адсорбированной НЖФ.

Из условия равновесия адсорбированной и капиллярной НЖФ следует

$$\Delta\mu_a = \Delta\mu_k \quad (IV-7)$$

Значение d_s вычисляют по уравнению:

$$d_s = \left(\frac{\Delta E}{2\theta N_A} \right)^{1/3} r_m^{1/3} = I_a^{1/3} r_m \quad (IV-8)$$

где r_m — радиус заполненного капилляра при условии полной смачиваемости.

Коэффициент I_a , по оценке Гиддингса [34], равен $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ (при оценке коэффициента было принято $\Delta E \approx 4 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, $\theta \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$). Поэтому

$$d_s = 10^{-7} r_m^{1/3} \quad (IV-9)$$

Используя соотношение (IV-9), оценим величины «адсорбированной» и «капиллярной» НЖФ для диато-

митовых носителей, наиболее часто используемых в газовой хроматографии. Средний диаметр пор в диатомитовых носителях изменяется обычно в пределах 10^{-6} — 10^{-5} м. В соответствии с этим рассчитанная по уравнению (IV-9) толщина адсорбированной пленки для твердых носителей изменяется в пределах $40 \cdot 10^{-10}$ — $80 \cdot 10^{-10}$ м. Если для приготовления сорбентов использовать твердый носитель, поверхность которого $3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$,

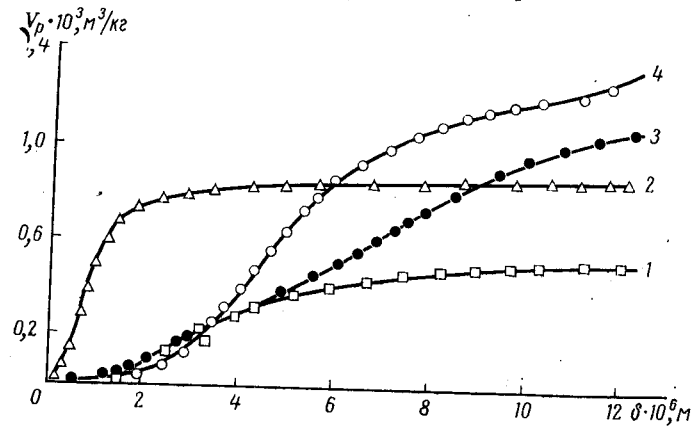


Рис. IV-2. Распределение пор в твердых носителях для газожидкостной хроматографии [35]:

1 — хромосорб G; 2 — хромосорб P; 3 — газ-хром S; 4 — хромосорб W.

а плотность — $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, то при равномерном распределении НЖФ указанной толщине слоя ($40 \cdot 10^{-10}$ — $80 \cdot 10^{-10}$ м) соответствует всего 2—4% НЖФ по отношению к массе твердого носителя. Таким образом, основная масса НЖФ при содержании ее 15% на диатомитовом носителе, должна находиться в узких порах носителя. Хотя этот вывод и находится в принципиальном согласии с результатами порометрического исследования газохроматографических сорбентов [33], все же следует еще раз указать на приближенный характер приведенной выше оценки.

Более подробно распределение НЖФ на поверхности твердого носителя методом ртутной порометрии изучали Сага и Гиддингс [35, 36] при исследовании зависимости хроматографического разделения от структуры используемого твердого носителя. На рис. IV-2 показано изме-

нение объема пор (V_p) для некоторых распространенных твердых носителей в зависимости от эффективного диаметра пор (δ), а на рис. IV-3 зависимость объема пор для хромсорба W (0,25—0,177 мм), сухого и импрегнированного динонилфталатом (ДНФ), от эффектив-

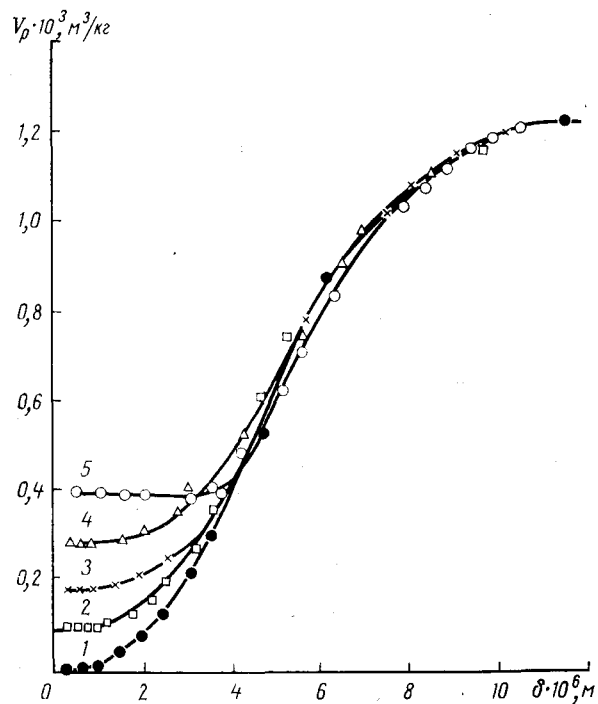


Рис. IV-3. Распределение пор в сухом и импрегнированном динонилфталатом хромсорбе W [36], при содержании динонилфталата на твердом носителе:

1 — 0%; 2 — 5%; 3 — 10%; 4 — 15%; 5 — 20%.

ного диаметра пор. Как следует из рис. IV-3, НЖФ заполняет вначале более узкие поры. Например, в сорбенте, содержащем 5% ДНФ на хромсорбе W, НЖФ заполнены все поры с диаметром менее $2,3 \cdot 10^{-6}$ м; в сорбенте с 10% ДНФ заполнены поры с диаметром менее $2,8 \cdot 10^{-6}$ м, а в сорбенте с 20% ДНФ НЖФ заполнены поры с диаметром менее $3,89 \cdot 10^{-6}$ м.

Результаты экспериментального изучения заполнения пор твердого носителя НЖФ были использованы Сага и Гиддингсом [34] для расчета коэффициента C_i , отражающего сопротивление массопередаче в уравнении типа уравнения Ван-Деемтера [32]. Как известно, C_i прямо пропорционален квадрату эффективной толщины пленки НЖФ (d_l^2), который вычисляют по уравнению:

$$d_l^2 = \frac{\int_0^{\delta_{\max}} \delta^2 \alpha(\delta) d\delta}{\int_0^{\delta_{\max}} \alpha(\delta) d\delta} \quad (\text{IV-10})$$

где $\alpha(\delta)$ — функция распределения объема пор по их диаметрам; $\delta_{\max}$ — максимальный диаметр пор, заполненных НЖФ.

Это уравнение получено в предположении, что глубина жидкой фазы в порах прямо пропорциональна диаметру пор. Используя значения d_l^2 , рассчитанные по уравнению (IV-10), определяли значения коэффициента C_i [35].

При сравнении рассчитанных таким методом значений C_i с экспериментальными оказалось, что теоретические и экспериментальные значения удовлетворительно согласуются для сорбентов, приготовленных на основе твердых носителей типа хромсорба W и газ-хрома S, и не согласуются (отличие в 23—85 раз) для сорбентов, полученных на основе твердых носителей типа хромсорбов Р и G. Расхождение теоретически рассчитанных и экспериментально определенных значений C_i объясняется тем, что сделанное при выводе уравнения (IV-10) предположение о пропорциональности глубины пор диаметру не всегда справедливо, а также тем, что НЖФ заполняет большие полости, эффективная толщина которых существенно больше диаметра пор.

Рассмотрим зависимость изменения поверхности сорбента в газо-жидкостной хроматографии от содержания НЖФ на твердом носителе с целью характеристики распределения НЖФ на поверхности твердого носителя [37; 38, с. 267]. Используя изложенные выше представления о характере заполнения поверхности твердого носителя НЖФ, можно полагать, что поверхность сорбента

должна изменяться с увеличением содержания НЖФ на твердом носителе следующим образом. Вначале НЖФ заполняет узкие поры, что приводит к резкому сокращению поверхности сорбента; затем происходит заполнение более широких пор, что также вызывает уменьшение поверхности, но в меньшей мере, чем в случае заполнения узких пор, и, наконец, наблюдается увеличение толщины

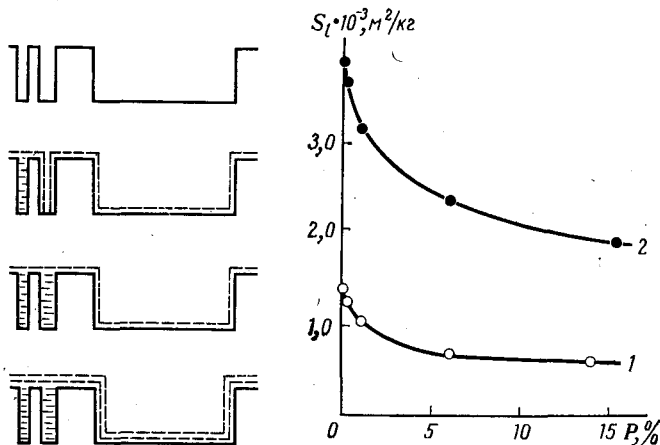


Рис. IV-4. Упрощенная модель заполнения твердого носителя неподвижной жидкой фазой при увеличении ее содержания [37].

Рис. IV-5. Зависимость удельной поверхности сорбента от содержания НЖФ (β, β' -тиодипропионитрил) [39]:

1 — хромосорб W; 2 — огнеупорный кирпич.

адсорбированной пленки жидкости практически без уменьшения общей поверхности сорбента. На рис. IV-4 представлена одна из упрощенных моделей заполнения НЖФ поверхности твердого носителя, отвечающая развитым выше представлениям.

На рис. IV-5 приведены экспериментальные кривые зависимости удельной поверхности сорбента (S_t) от содержания НЖФ для разных носителей [39]. Как следует из представленных данных, изменение поверхности сорбента с увеличением содержания НЖФ происходит в соответствии с рассмотренной моделью (см. рис. IV-4). Вначале наблюдается резкое уменьшение поверхности (в результате заполнения узких пор), затем уменьшение

поверхности замедляется, а для носителей с небольшой поверхностью практически прекращается. Аналогичные экспериментальные результаты были получены в работе Мартина [40].

Рассмотрим [41] изменение поверхности сорбента с увеличением содержания НЖФ на твердом носителе при следующих предположениях: 1) заполнение пор носителя происходит последовательно — вначале НЖФ заполняются самые узкие поры, затем заполняются поры большего диаметра, 2) внешняя поверхность сорбента уменьшается на величину поверхности заполняемых пор, 3) объем заполняемых пор равен объему НЖФ, которая наносится на твердый носитель.

Для описания зависимости объема пор V_{SP} от их диаметра можно использовать следующее уравнение:

$$\frac{dV_{SP}}{d\delta} = \alpha(\delta) \quad (\text{IV-11})$$

Объем V_{SP} и поверхность пор S_{SP} диаметра δ связаны следующим соотношением [42, с. 42]:

$$\frac{dS_{SP}}{dV_{SP}} = \frac{4n+1}{n} \cdot \frac{1}{\delta} \quad (\text{IV-12})$$

где n — отношение глубины поры к ее диаметру; S_{SP} и V_{SP} — поверхность и объем пор, рассчитанные на $1 \cdot 10^{-3}$ кг твердого носителя.

Частный случай этого соотношения рассмотрен в работе [37]. Если глубина поры больше ее диаметра, то $(4n+1)/n \approx 4$. Это значение коэффициента пропорциональности и используется в дальнейшем. Принимая во внимание уравнение (IV-11) и (IV-12), получим следующее соотношение для зависимости поверхности пор твердого носителя от их объема:

$$S_{SP} = 4 \int_{\delta_{\min}}^{\delta} \left(\frac{1}{\delta} \right) dV_{SP} = 4 \int_{\delta_{\min}}^{\delta} \left(\frac{1}{\delta} \right) \alpha(\delta) d\delta \quad (\text{IV-13})$$

Аналогичное уравнение было получено ранее для расчета полной поверхности крупнопористых твердых тел на основании порометрических измерений [42]. Учитывая сделанные выше предположения о характере заполнения поверхности твердого носителя НЖФ, можно записать

$$S_{IS} = S_{SP} \quad (\text{IV-14})$$

$$V_{IS} = V_{SP} \quad (\text{IV-15})$$

где S_{IS} и V_{IS} — поверхность сорбента и объем НЖФ в сорбенте, рассчитанные на $1 \cdot 10^{-3}$ кг твердого носителя (удельные величины).

Если известно распределение объема пор по их диаметру, то уменьшение поверхности сорбента по мере увеличения содержания НЖФ на поверхности твердого носителя может быть рассчитано по уравнению (IV-13).

Зависимость объема пор от их диаметра в ряде случаев может быть выражена следующим уравнением [43]:

$$V_{IS} = V_{SP} = \omega \delta - v \quad (IV-16)$$

где ω и v — постоянные.

Изменение удельной поверхности сорбента в заполняемых порах в этом случае описывается следующим уравнением:

$$S_{IS} = S_0 - S_{SP} = S_0 - 4\omega \ln \left[\left(\frac{V_{IS}}{v} \right) + 1 \right] \quad (IV-17)$$

где S_0 — удельная поверхность исходного твердого носителя, рассчитанная на $1 \cdot 10^{-3}$ кг твердого носителя.

Изменение относительной поверхности (ρ_s) описывается следующим соотношением:

$$\rho_s = \frac{S_{IS}}{S_0} = 1 - \left(\frac{4\omega}{S_0} \right) \ln \left[\left(\frac{V_{IS}}{v} \right) + 1 \right] \quad (IV-18)$$

В области $(V_{IS}/v) \gg 1$ изменение относительной поверхности ρ_s от V_{IS} описывается следующим уравнением:

$$1 - \rho_s = \left(\frac{4\omega}{S_0} \right) \ln V_I - \left(\frac{4\omega}{S_0} \right) \ln v \quad (IV-19)$$

Экспериментальные данные [40, 43] вполне удовлетворительно описываются этим уравнением. Для большинства твердых носителей (хромсорба Р, целита 545, стерхамола, рисорба, поролита) это уравнение справедливо в области $V_I > 10^{-4}$ м³/кг или даже $V_I > 5 \cdot 10^{-5}$ м³/кг.

На рис. IV-6 приведен пример обработки экспериментальных данных по уравнению (IV-19) для рисорба и хромсорба W (НЖФ — сквалан). Как видно из графика, это уравнение вполне удовлетворительно описывает изменение поверхности сорбента в зависимости от содержания НЖФ на твердом носителе в широком интервале концентраций. В некоторых случаях для описания экспе-

риментальных данных по зависимости поверхности сорбента от объема НЖФ [40, 43, 44] при содержании НЖФ более 2—5% может быть также использовано следующее эмпирическое уравнение [45]:

$$S_{IS} = A_1 + B_1 \left(\frac{1}{V_{IS}} \right) \quad (IV-20)$$

Интересные исследования по зависимости поверхности сорбента от содержания НЖФ были выполнены

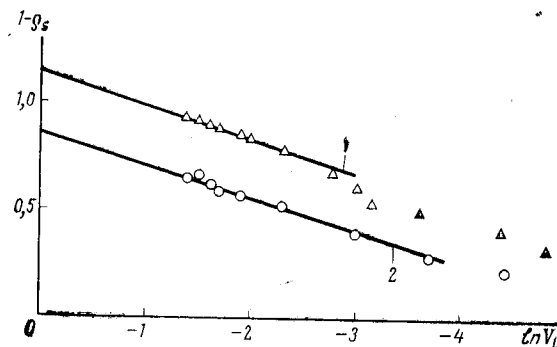


Рис. IV-6. Применение уравнения (IV-19) для описания экспериментальных данных:

1 — рисорб; 2 — хромсорб W (НЖФ — сквалан).

Крейчи с сотр. [43; 46; 47, с. 283] в связи с изучением проблемы распределения НЖФ на поверхности твердого носителя. В этих работах было показано, что зависимость относительной поверхности сорбента от содержания НЖФ на твердом носителе может быть выражена уравнением:

$$\rho_s = \frac{V_e - V_{IS}}{V_e} \cdot \frac{\bar{r}}{\bar{r} + r(V_{IS}) \left(\frac{1}{\beta} \right)} \quad (IV-21)$$

где V_e — общий объем пор твердого носителя; $\bar{r}$ — средний радиус пор твердого носителя; $r(V_{IS})$ — радиус пор твердого носителя при данном заполнении НЖФ; β — структурный коэффициент, отражающий блокирование части объема пор НЖФ, а также неомогенное распределение формы пор от их радиуса, $0 < \beta \leq 1$.

Уравнение (IV-21) получено в предположении, что зависимость объема пор от их диаметра выражается ли-

нейным уравнением (IV-16). Из семи изученных твердых носителей (целит-545, хромосорб W, поровина, поролит, рисорб, стерхамол, силикагель) только целит-545 характеризуется зависимостью β от объема НЖФ; во всех других случаях значение этого коэффициента можно считать постоянным.

Крейчи и Русек [48] рассмотрели также изменение давления пара НЖФ с увеличением концентрации НЖФ на твердом носителе в зависимости от пористой структуры носителя. Измерения уменьшения давления пара НЖФ, нанесенной на твердый носитель, показали, что при использовании диатомитовых носителей (например, целита-545) влияние твердого носителя проявляется при содержании НЖФ до 0,5%, а в случае твердых носителей на основе диатомитовых огнеупорных материалов (стерхамол, хромосорб Р) — вплоть до 2,5%. Если содержание НЖФ на носителе выше указанных граничных значений, то давление паров НЖФ не отличается от давления паров чистой НЖФ. Эти данные согласуются с рассмотренной выше моделью заполнения поверхности твердого носителя НЖФ, согласно которой вначале жидкостью заполняются более узкие поры.

Попов [49] предложил новую, отличающуюся от рассмотренных выше, капельную модель распределения НЖФ на поверхности твердого носителя, согласно которой НЖФ находится в зерне носителя в форме большой капли. Это справедливо, по-видимому, для пористых носителей с узким распределением пор в зависимости от радиуса, например для пористых стекол, а также для НЖФ, несмачивающих твердый носитель при любых радиусах пор, и для смачивающих НЖФ при малых радиусах пор. Для определения диаметра капли НЖФ δ_k в частице твердого носителя диаметром d_P Попов предложил следующее уравнение:

$$\delta_k = \delta \left(\frac{V_{IS}}{V_{SP}^0} \right)^{1/3} \quad (IV-22)$$

где V_{IS} — объем НЖФ в колонке; V_{SP}^0 — объем пор твердого носителя в колонке.

Для сорбентов, приготовленных нанесением НЖФ на пористое стекло (твердый носитель), δ_k/d_P составляет, по оценке Попова, от 0,33 до 1,0 (толщина адсорбированной пленки принята равной 0).

В работе Попова рассмотрена также и смешанная пленочно-капельная модель, когда НЖФ находится на носителе частично в форме капли и частично в форме адсорбированной пленки. Диаметр капли и площадь пленки S_{IS} для пленочно-капельной модели можно оценить по уравнениям:

$$\delta_k = d_P \frac{(V_{IS} - S_0 d_S)^{1/3}}{(V_{SP}^0 - S_0 d_S)^{1/3}} \quad (IV-23)$$

$$S_{IS} = S_0 \frac{V_{SP}^0 - V_{IS}}{V_{SP}^0 - S_0 d_S} \quad (IV-24)$$

где d_S — толщина равновесной сорбированной пленки [определяется по уравнению (IV-9)].

Результаты оценочных расчетов, проведенных для сорбентов на основе пористых стекол, свидетельствуют о том, что при достаточно большом содержании НЖФ ее распределение нельзя моделировать пленкой и в этом случае реализуется капельная модель. По мнению Шефтер и Дементьевой [50], рассмотренная выше теория применима только в случае достаточно большого содержания НЖФ на твердом носителе (приблизительно при 50—80%).

Для выяснения характера покрытия твердого носителя пленкой НЖФ были проведены специальные эксперименты с использованием твердых носителей, на поверхность которых предварительно был нанесен ацетат свинца [51]. Твердые носители импрегнировали 0,1—1%-ными растворами ацетата свинца и затем высушивали. На твердые носители с ацетатом свинца наносили по обычной методике НЖФ, твердые при комнатной температуре. В качестве НЖФ использовали стеариновую кислоту (т. пл. 68—72°C), полиэтиленгликоль-1000 (т. пл. 38—40°C). Полученные сорбенты загружали в короткую стеклянную колонку, через которую пропускали затем поток газа-носителя с примесью сероводорода. При сплошном покрытии НЖФ поверхности твердого носителя следовало ожидать, что сорбент останется бесцветным. При капельно-островном (а также, по-видимому, при частичном покрытии твердого носителя НЖФ в виде рыхлого монослоя) сорбент должен почернеть, причем степень почернения будет характеризовать долю поверхности, не покрытую пленкой НЖФ (предполагается,

что смачивание поверхностей ацетата свинца и твердого носителя НЖФ приблизительно одинаково).

Для приготовления указанных сорбентов вначале на твердый носитель из раствора этилового спирта наносили ацетат свинца (1% на хромосорб Р и сферо-хром, 0,1% на хромосорб W и 0,05% на хлорид натрия). На полученный носитель по обычной методике из раствора наносили НЖФ, используя растворитель (диэтиловый или петролейный эфир), в котором ацетат свинца не растворялся. Этот метод был применен для качественного исследования характера покрытия поверхности различных твердых носителей различными НЖФ. Как следует из полученных данных (табл. IV-3), на практике реализуется как сплошное, так и капельно-островное покрытие твердого носителя НЖФ. Следует отметить, что введение поверхностно-активного вещества (например, стеариновой кислоты) приводит к переходу от капельно-островного к сплошному покрытию.

Таблица IV-3. Характеристика распределения НЖФ на твердом носителе [51]

Твердый носитель, обработанный ацетатом свинца	НЖФ	% НЖФ	Цвет сорбента после обработки сероводородом	Характеристика покрытия
Хромосорб W	Стеариновая кислота	10 5 1	Белый Белый Черный	Сплошная пленка Сплошная пленка Капельно-островное покрытие
	Неопентилгликоль-антарат	10	Черный	Капельно-островное покрытие
	ПЭГ-1000	10	Черный	Капельно-островное покрытие
	ПЭГ-1000 + стеариновая кислота	10 1	Белый	Сплошная пленка
Хромосорб Р	Стеариновая кислота	25 15	Розовый Розовый	Сплошная пленка Сплошная пленка
	Стеариновая кислота	3 1 0,1	Белый Белый Черный	Сплошная пленка Капельно-островное покрытие
Поваренная соль	Стеариновая кислота	3 1 0,1	Белый Белый Черный	Сплошная пленка Капельно-островное покрытие

Количественная оценка степени покрытия твердого носителя пленкой НЖФ также показала, что при введении в НЖФ небольших добавок поверхностно-активного вещества степень покрытия существенно увеличивается. Следовательно, смачиваемость поверхности твердого носителя НЖФ оказывает заметное влияние на характер распределения НЖФ на твердом носителе. Электронно-микроскопическое изучение поверхности твердых носителей (хромосорба W и ТНХ) и сорбентов на их основе показало, что при нанесении НЖФ размеры пор сорбентов, по сравнению с исходными носителями, уменьшаются [52, с. 5]. При помощи метода реплик были прослежены также последовательные стадии формирования монослоя при адсорбции из раствора молекул жирных кислот на поверхности стекла: возникающие вначале изолированные островки постепенно сливаются [53, с. 275].

В заключение отметим, что исследования, проведенные различными методами, свидетельствуют о сложном характере распределения НЖФ. Вначале НЖФ заполняет, в основном, узкие поры твердого носителя, а затем происходит заполнение пор большего диаметра и увеличение толщины пленки НЖФ на стенках макропор. При содержании НЖФ на твердом носителе более нескольких процентов и хорошей смачиваемости твердого носителя жидкой фазой, по-видимому, на поверхности твердого носителя образуется сплошная пленка НЖФ; при плохой смачиваемости НЖФ находится на поверхности в виде отдельных капелек-островков. Большое влияние на характер распределения должна оказывать смачиваемость материала носителя НЖФ и ее раствором [54], способ нанесения НЖФ и условия последующего старения (кондиционирования) колонки [55, 56]. Данные о характере распределения НЖФ необходимо учитывать при рассмотрении закономерностей удерживания хроматографируемых соединений на реальном сорбенте в газо-жидкостной хроматографии.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ УДЕРЖИВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА РЕАЛЬНОМ ПОЛИФАЗНОМ СОРБЕНТЕ

Реальный сорбент в газо-жидкостной хроматографии является полифазным сорбентом, и его нельзя рассматривать только как НЖФ. На границе НЖФ с газом-но-

сителем расположена одна поверхностная фаза (газ — жидкость), а на границе НЖФ с твердым носителем — вторая поверхностная фаза (жидкость — твердое тело). Свойства НЖФ в макропленке на твердом носителе обычно совпадают со свойствами объемной фазы НЖФ. В случае тонких пленок (несколько молекулярных слоев) необходимо принимать во внимание влияние поля твердого носителя.

Развитие равновесной теории удерживания хроматографируемых соединений связано с последовательным учетом вклада удерживания на отдельных фазах реального сорбента в общую величину объема удерживания.

Мартин был первым исследователем, показавшим экспериментально и обосновавшим теоретически необходимость дополнения уравнения (IV-1) членом, учитывающим адсорбцию хроматографируемых соединений на поверхности газ — НЖФ [40, 59]. Он показал также, что значения коэффициента адсорбции, измеренные хроматографическим методом и классическим методом на основе концентрационной зависимости поверхностного натяжения (уравнение Гиббса), удовлетворительно согласуются. Истинный объем удерживания на единицу массы сорбента V_{Ng} , согласно Мартину [40], описывается следующим уравнением:

$$V_{Ng} = K_l V_{gl} + K_{gl} S_{gl} \quad (IV-25)$$

где V_{gl} и S_{gl} — объем жидкой фазы и площадь поверхности газ — НЖФ в колонке, рассчитанные на $1 \cdot 10^{-3}$ кг сорбента; K_{gl} — коэффициент распределения хроматографируемого вещества в системе газ — поверхность НЖФ.

Для истинного объема удерживания уравнение Мартина может быть представлено в следующем виде:

$$V_N = K_l V_l + K_{gl} S_l \quad (IV-26)$$

где S_l — общая площадь поверхности газ — НЖФ сорбента в колонке.

Келлер и Стюарт [60, 61] априорно предложили уравнение, учитывающее наряду с растворением и адсорбцию хроматографируемого вещества на поверхности твердого носителя:

$$V_N = K_l V_l + K_{ss} S_s \quad (IV-27)$$

где K_{ss} — коэффициент распределения летучего вещества в системе газ — поверхность раздела НЖФ — твердый носитель; S_s — поверхность твердого носителя в колонке.

Необходимо заметить, что в работах [60, 61] отмечается возможность дополнения уравнения (IV-27) членом, предложенным Мартином [40] и отражающим адсорбцию хроматографируемых соединений на поверхности газ — НЖФ. К сожалению, в статьях Келлера и Стюарта [60, 61] отсутствует экспериментальная проверка предложенного ими уравнения.

Для описания зависимости объема удерживания от содержания НЖФ [37, 38] было получено и экспериментально проверено следующее уравнение, аналогичное уравнению Келлера и Стюарта:

$$V_{Ng} = A_{ss} + qP \quad (IV-28)$$

где V_{Ng} — истинный объем удерживания, рассчитанный на $1 \cdot 10^{-3}$ кг сорбента; A_{ss} — парциальный объем удерживания, обусловленный адсорбцией хроматографируемых соединений на поверхности НЖФ — твердый носитель и отнесенный к $1 \cdot 10^{-3}$ кг твердого носителя; P — содержание НЖФ в % (по отношению к сумме масс носителя и НЖФ).

Величину q рассчитывают по уравнению

$$q = (V_{gt} - A_{ss}) 10^{-3}$$

где V_{gt} — объем удерживания, обусловленный растворением летучего вещества в $1 \cdot 10^{-3}$ кг НЖФ.

Было показано, что для сорбентов, содержащих более 3% НЖФ, уравнение (IV-28) хорошо описывает экспериментальные данные [37—39], что свидетельствует о заметном вкладе адсорбции в удерживаемый объем.

Значение уравнений типа (IV-27) и (IV-28) для корректного определения физико-химических свойств растворов летучих соединений в НЖФ на основе газохроматографических данных было показано в [37, 38, 62]. Как известно [6—8], удельный объем удерживания V_g часто используется как первичная величина при определении физико-химических характеристик растворов

$$V_g = \frac{273 V_N}{T \omega_l} = V_{gt} \frac{273}{T} \quad (IV-29)$$

где ω_l — масса НЖФ в колонке.

Принятый ранее способ определения V_{gt} состоял в том, что значение истинного объема удерживания хроматографируемого соединения на данной колонке делили на массу НЖФ в колонке. Такой способ определения этой величины является корректным только при условии, что адсорбция хроматографируемых соединений не про-

исходит или ею можно пренебречь; в общем случае в уравнении (IV-29) следует заменить V_N на объем удерживания V_{NL} , обусловленный только растворением хроматографируемых соединений в НЖФ. Вклад адсорбции в удерживаемый объем зачастую значительный. Поэтому корректное определение удельного удерживаемого объема требует выделения из всей величины удерживания только той части, которая обусловлена растворением хроматографируемых соединений в НЖФ.

Для определения V_{gT} и, следовательно, удельного объема удерживания рекомендуется использовать уравнение (IV-28) [37, 38]. Предложенный метод расчета, в отличие от ранее принятого, дает устойчивые постоянные значения V_{gT} , независимые от типа используемого твердого носителя. Например, при использовании уравнения (IV-28) для *n*-бутилэтилового эфира на огнеупорном кирпиче, пропитанном β, β' -тиодипропионитрилом, $V_{gT} = 6,6 \cdot 10^{-2}$ м³/кг, на хромосорбе *W* с той же НЖФ $V_{gT} = 7,6 \cdot 10^{-2}$ м³/кг, а при использовании принятого ранее метода расчета V_{gT} равно $18,5 \cdot 10^{-2}$ м³/кг и $11,3 \cdot 10^{-2}$ м³/кг соответственно; для метилэтилкетона предложенный метод расчета дает при той же НЖФ на огнеупорном кирпиче $V_{gT} = 71,8 \cdot 10^{-2}$ м³/кг, на хромосорбе *W* — $V_{gT} = 71,4 \cdot 10^{-2}$ м³/кг, а принятый ранее метод расчета — $84,9 \cdot 10^{-2}$ м³/кг и $75,3 \cdot 10^{-2}$ м³/кг соответственно [37, 38]. Отметим, что уравнение зависимости объема удерживания от содержания НЖФ для определения равновесных характеристик растворения в условиях адсорбции было позже в другой форме предложено Кондером с сотр. [63, 64].

Влияние твердого носителя должно сказываться не только на абсолютных значениях объемов удерживания, но и на значениях относительных величин удерживания [37]. Таким образом, в общем случае, удерживание хроматографируемого вещества определяется как его растворением в НЖФ, так и его адсорбцией на поверхностях раздела НЖФ с газом и твердым носителем [см. уравнения (IV-25) и (IV-28)]. Общее уравнение для объема удерживания в рамках идеальной газо-жидкостной хроматографии для полифазного сорбента было получено в работе [65; 66, с. 43].

Рассмотрим вывод уравнения для объема удерживания вначале для простой, но вполне реальной модели

сорбента, в которой НЖФ покрывает поверхность твердого носителя сплошной пленкой. Для этой модели сорбента система уравнений для случая равновесной проявительной хроматографии одного вещества при действии продольных факторов размывания с учетом адсорбции НЖФ и адсорбции на межфазных границах НЖФ может быть записана следующим образом [65, 66]:

$$u \frac{\partial c_g}{\partial x} + \kappa_g \frac{\partial c_g}{\partial t} + \kappa_{gl} \frac{\partial c_{gl}}{\partial t} + \kappa_l \frac{\partial c_l}{\partial t} + \kappa_{ls} \frac{\partial c_s}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} \quad (IV-30)$$

$$c_{gl} = f_{gl}(c_g) \quad (IV-31)$$

$$c_l = f_l(c_g) \quad (IV-32)$$

$$c_s = f_{ls}(c_l) \quad (IV-33)$$

где u — линейная скорость газа-носителя; c_g — объемная концентрация хроматографируемого вещества в газовой фазе; x — координата; t — время; c_l — объемная концентрация вещества в НЖФ; c_{gl} — поверхностная концентрация вещества на межфазной границе газ — НЖФ; c_s — поверхностная концентрация вещества на межфазной границе НЖФ — твердый носитель; κ_g — доля газовой фазы по сечению колонки; κ_l — дол НЖФ по сечению колонки; κ_{ls} — отношение поверхности межфазной границы НЖФ — твердый носитель к объему сорбента; κ_{gl} — отношение поверхности межфазной границы газ — НЖФ к объему сорбента; D^* — эффективный коэффициент продольной диффузии.

Уравнения (IV-31) и (IV-33) — уравнения изотермы адсорбции хроматографируемого соединения на поверхности газ — НЖФ и НЖФ — твердый носитель, (IV-32) — уравнение изотермы абсорбции (растворения) в НЖФ. Уравнение (IV-30) отличается от обычного уравнения (см., например, работы [57, 58]) наличием двух дополнительных членов — третьего и пятого. Введение этих членов позволило учесть адсорбцию на границах раздела НЖФ с газом-носителем и твердым носителем.

Начальные условия для уравнений (IV-30) — (IV-33):

$$t = 0 \quad 0 \leq x \leq x_0; \quad c_g = c_g^0; \\ c_{gl} = c_{gl}^0; \quad c_l = c_l^0; \quad c_s = c_s^0 \quad (IV-34)$$

$$x > x_0; \quad c_g = 0; \quad c_{gl} = 0; \quad c_l = 0; \quad c_s = 0 \\ t > 0 \quad x = 0; \quad c_g = 0; \quad c_{gl} = 0; \quad c_l = 0; \quad c_s = 0$$

$$x = \infty \quad c_g = 0; \quad c_{gl} = 0; \quad c_l = 0; \quad c_s = 0 \quad (IV-35)$$

Преобразуем вышеприведенную систему уравнений с целью исключения переменных c_{gl} , c_l , c_s . Используя уравнения для изотермы абсорбции и адсорбции, получим следующие выражения для частных производных c_{gl} , c_l , c_s по времени для случая линейных изотерм:

$$\frac{\partial c_{gl}}{\partial t} = \frac{dc_{gl}}{dc_g} \cdot \frac{\partial c_g}{\partial t} = K_{gl} \frac{\partial c_g}{\partial t} \quad (IV-36)$$

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{dc_l}{dc_g} \cdot \frac{\partial c_g}{\partial t} = K_l \frac{\partial c_g}{\partial t} \quad (IV-37)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{dc_s}{dc_l} \cdot \frac{dc_l}{dc_g} \cdot \frac{\partial c_g}{\partial t} = K_l K_{ls} \frac{\partial c_g}{\partial t} \quad (IV-38)$$

где K_l , K_{gl} , K_{ls} — для рассматриваемого случая линейных изотерм величины постоянные.

Подставив полученные выражения в уравнение (IV-30) и проводя соответствующие преобразования, можно получить следующее уравнение:

$$\left(\frac{u}{\kappa_g + \kappa_{gl}K_{gl} + \kappa_{ls}K_{ls}K_l + \kappa_l K_l} \right) \cdot \frac{\partial c_g}{\partial x} + \frac{\partial c_g}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} \quad (IV-39)$$

или

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + u_s \frac{\partial c_g}{\partial x} = D^* \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} \quad (IV-40)$$

Решение уравнения этого типа уже описано в литературе [67, 68]. В рассматриваемом нами случае

$$u_s = \frac{u}{\kappa_g + \kappa_{gl}K_{gl} + \kappa_l K_l + \kappa_{ls}K_l K_s} \quad (IV-41)$$

Как известно, u_s в уравнении (IV-40) есть скорость движения хроматографической зоны вдоль колонки. Поэтому уравнение (IV-41) можно рассматривать как обобщенное уравнение скорости движения хроматографической зоны, так как оно учитывает не только сорбцию в НЖФ, но и адсорбцию на ее межфазных границах.

В связи с тем, что основной определяемой величиной в газовой хроматографии является объем удерживания, а не скорость движения хроматографической зоны, пре-

образуем уравнение (IV-41) в уравнение для объема удерживания, полагая, что перепад давления по хроматографической колонке невелик. В этом случае для объема удерживания можно записать:

$$V_R^0 = F t_R^0 \frac{FL}{u_s} = V_m \left(1 + \frac{S_l}{V_m} + \frac{V_l}{V_m} K_l + \frac{S_s}{V_m} K_s K_l \right) \quad (IV-42)$$

где F — объемная скорость газа-носителя в колонке; t_R^0 — время удерживания; L — длина колонки; V_m — мертвый объем колонки; S_l — поверхность раздела газ — НЖФ для всего сорбента в колонке; V_l — объем НЖФ для всего сорбента в колонке; S_s — поверхность раздела НЖФ — твердый носитель для всего сорбента, заполняющего хроматографическую колонку.

В рассматриваемой модели для истинного объема удерживания справедливо следующее уравнение:

$$V_N = V_R^0 - V_m = K_{gl}S_l + K_l V_l + K_{ss}S_s \quad (IV-43)$$

где $K_{ss} = K_l K_s$ — коэффициент адсорбции летучего вещества в системе газ — поверхность раздела НЖФ — твердый носитель.

Уравнение (IV-43) устанавливает связь между объемом удерживания и характеристиками используемого сорбента, оно учитывает растворение в НЖФ и адсорбцию на ее межфазных границах.

Как следует из этого уравнения, объем удерживания в равновесной линейной хроматографии при действии продольных факторов размывания есть аддитивная функция удерживания на отдельных фазах реального сорбента. Поэтому, если рассматривать движение хроматографической зоны в условиях идеальной нелинейной хроматографии (скорость установления межфазного равновесия очень велика, действие продольной диффузии не учитывается, изотермы адсорбции нелинейны), то в этом случае для объема удерживания при использовании полифазного сорбента (НЖФ на твердом носителе) справедливы следующие уравнения [65]:

$$V_N = \sum_i^n \frac{\partial V_N}{\partial V_i} V_i + \sum_j^m \frac{\partial V_N}{\partial S_j} S_j \quad (IV-44)$$

$$V_N = \sum_i^n K_i V_i + \sum_j^m K_j S_j \quad (IV-45)$$

где $K_i \approx dV_N/dV_i = dc_i/dc_g$ — коэффициент распределения хроматографируемого соединения в системе газ — НЖФ i -типа (например,

НЖФ в макрослое, НЖФ в узких капиллярах и т. п.); V_i — объем НЖФ i -типа в колонке; $K = dV_N/dS_j = dc_j/dc_g$ — коэффициент распределения в системе газ — поверхность НЖФ j -типа [например, поверхность газ — чистый твердый носитель (макропоры), поверхность газ — чистый твердый носитель (микропоры), поверхность газ — молекулярный слой НЖФ на носителе, поверхность газ — макрослой и т. п.]; S_j — площадь поверхности НЖФ i типа в колонке; c_i и c_j — концентрация хроматографируемого вещества в i и j фазах, соответственно.

Уравнение (IV-45) учитывает различие в сорбционных свойствах фаз в зависимости от их толщины и геометрии, так как K_i и K_j являются функциями этих величин. Это позволяет учесть тот известный факт, что свойства жидкости в тонких слоях отличны от их свойств в объеме [69, 70].

Уравнение (IV-45) представляется практически важным, несмотря на допущения (мгновенное установление равновесия и др.), сделанные при его выводе. Здесь уместно провести аналогию с проявительными методами определения поверхности твердых тел, также основанными на использовании уравнения идеальной нелинейной хроматографии. Удельные поверхности твердых тел, измеренные статическими методами и импульсным хроматографическим методом (расчет на основе уравнения идеальной нелинейной хроматографии), достаточно хорошо совпадают. Причем опытные данные не обнаруживают заметного влияния скорости потока газа-носителя на форму изотермы, рассчитанной по элюционной кривой [71, 72]. Поэтому допущение о мгновенном установлении равновесия в обычных условиях хроматографического эксперимента (время установления равновесия составляет около 10^{-3} с [60]) можно считать вполне оправданным, и уравнение типа (IV-45) можно использовать в газо-жидкостной хроматографии для определения нелинейных изотерм адсорбции (например, на поверхности раздела НЖФ — твердый носитель [73, 74]). Конечно, в дальнейшем развитие более строгих методов на основе неравновесной теории хроматографии [75—77; 78, с. 32; 79, с. 24] позволит более четко выяснить механизм процесса и повысить надежность сорбционных измерений для полифазных сорбентов.

В том случае, когда K_i и K_j величины постоянные, уравнение (IV-44) можно рассматривать как частный случай уравнения (IV-45). Поэтому уравнение (IV-45)

является достаточно общим. Как частные случаи из него могут быть получены: уравнение объема удерживания для классической газо-жидкостной хроматографии [см. уравнение (IV-1)], уравнение Мартина [см. уравнения (IV-25) и (IV-26)], уравнение Келлера и Стюарта [см. уравнение (IV-27)], уравнение истинного объема удерживания в газо-адсорбционной хроматографии для макропористых адсорбентов [72]:

$$V_N = K_{gs} S_S \quad (IV-46)$$

а также уравнение для сорбентов, полученных путем нанесения на твердый носитель НЖФ, в которой не растворяются хроматографируемые соединения [80, 81]:

$$V_N = K_{gi} S_i \quad (IV-47)$$

где K_{gs} — коэффициент распределения в системе газ — твердое тело.

К сожалению, практическое использование уравнения (IV-45) в общем случае достаточно сложно, так как оно требует привлечения дополнительных данных по фазовой характеристике сорбента, по распределению НЖФ на поверхности твердого носителя.

При достаточном содержании НЖФ на твердом носителе, когда, по-видимому, поверхность твердого тела полностью покрыта макропенной жидкости, уравнение (IV-45) упрощается и переходит в трехчленное уравнение для объема удерживания (IV-43). Отметим, что уравнение (IV-43) было позже использовано исследователями [63; 64; 81—83; 84, с. 42; 85; 86] при анализе и учете адсорбционных явлений в газо-жидкостной хроматографии. Метод определения всех трех констант уравнения (IV-43), характеризующих растворение и адсорбцию на отдельных фазах сорбента, основан на использовании экспериментально полученных зависимостей:

$$V_{NS} = \varphi(V_{IS}) \quad (IV-48)$$

$$S_{IS} = \varphi(V_{IS}) \quad (IV-49)$$

где V_{NS} , S_{IS} и V_{IS} — истинный объем удерживания, поверхность раздела — газ — НЖФ и объем НЖФ, отнесенный к $1 \cdot 10^{-3}$ кг твердого носителя, соответственно.

Используя эти величины, уравнение (IV-43) можно записать в следующей форме:

$$V_{NS} = K_i V_{IS} + K_{gi} S_{IS} + K_i K_{ss} S_{SS} \quad (IV-50)$$

где S_{SS} — удельная поверхность твердого носителя.

Предполагается, что зависимость (IV-49) нелинейна, что обычно и наблюдается на практике. Для графического определения коэффициентов распределения было предложено [65] использовать полученные на основании уравнения (IV-50) следующие соотношения:

$$\frac{V_{NS} - \bar{V}_{NS}}{V_{IS} - \bar{V}_{IS}} = K_l + K_{gl} \frac{S_{IS} - \bar{S}_{IS}}{V_{IS} - \bar{V}_{IS}} \quad (IV-51)$$

$$V_{NS} - K_{gl} S_{IS} = K_l V_{IS} + K_l K_S S_{SS} \quad (IV-52)$$

где $\bar{V}_{NS} = f(\bar{V}_{IS}, S_{IS})$ — некоторая произвольно выбранная «опорная» точка, т. е. значение истинного объема удерживания при определенных постоянных значениях $\bar{V}_{IS}$ и $\bar{S}_{IS}$.

Вышеописанный метод был применен для определения всех трех вкладов (растворение и адсорбция на двух границах НЖФ) в объем удерживания для конкретных систем [45; 65; 87, с. 215]. Было показано, что вклад адсорбции хроматографируемого вещества на поверхности НЖФ — твердый носитель для ряда систем является весьма существенным — от нескольких процентов до нескольких десятков процентов от общего значения объема удерживания.

Поэтому адсорбцию на поверхности твердого носителя необходимо принимать во внимание. Так же, как и адсорбцию летучих веществ на поверхности газ — НЖФ.

Рассмотрим и другие варианты определения констант адсорбции и абсорбции. Иногда для определения констант распределения в уравнении (IV-50) целесообразно использовать следующее уравнение [45]:

$$\frac{dV_{NS}}{dV_{IS}} = K_l + K_{gl} \frac{dS_{IS}}{dV_{IS}} \quad (IV-53)$$

Это соотношение можно рассматривать как записанное в дифференциальной форме уравнение (IV-51). При его практическом использовании целесообразно вначале выразить в аналитической форме функциональные зависимости, выраженные уравнениями (IV-48) и (IV-49), и затем, проведя дифференцирование выведенных уравнений, определить производные dV_{NS}/dV_{IS} и dS_{IS}/dV_{IS} . Подставляя полученные выражения для производных в уравнение (IV-53), находят коэффициенты распределения хроматографируемого вещества. Отметим, что аналогичная методика может быть применима и для расче-

та коэффициента распределения по уравнению Мартина (IV-25).

Иногда экспериментальную зависимость (IV-48) можно представить в виде:

$$V_{NS} = A_2 + B_2 \left(\frac{1}{V_{IS}} \right) + C_2 V_{IS} \quad (IV-54)$$

где A_2 , B_2 и C_2 — постоянные.

Применяя метод опорной точки, целесообразно для определения постоянных A_2 , B_2 , C_2 использовать следующие линейные уравнения:

$$\frac{V_{NS} - \bar{V}_{NS}}{V_{IS} - \bar{V}_{IS}} = C_2 - \left(\frac{B_2}{\bar{V}_{IS}} \right) \left(\frac{1}{V_{IS}} \right) \quad (IV-55)$$

$$\frac{V_{NS} V_{IS} - \bar{V}_{NS} \bar{V}_{IS}}{V_{IS} - \bar{V}_{IS}} = (A_2 + C_2 \bar{V}_{IS}) + C_2 V_{IS} \quad (IV-56)$$

Из уравнений (IV-54), (IV-20) и (IV-53) можно определить коэффициенты распределения:

$$K_l = C_2 \quad (IV-57)$$

$$K_{gl} = \frac{B_2}{B_1} \quad (IV-58)$$

а по уравнению (IV-52) рассчитать коэффициент K_S . Для определения K_{gl} можно использовать следующее уравнение:

$$\frac{d^2 V_{NS}}{dV_{IS}^2} = K_{gl} \frac{d^2 S_{IS}}{dV_{IS}^2} \quad (IV-59)$$

Иногда в качестве первичных величин целесообразно использовать коэффициент извлечения k :

$$k_l = \frac{V_{Ni}}{V_m} = \frac{t_{Ri} - t_m}{t_m} \quad (IV-60)$$

Для стандартного соединения, которое выбирают так, чтобы его удерживание было обусловлено только растворением в НЖФ,

$$k_{st} = K_{lst} \frac{V_l}{V_m} \quad (IV-61)$$

Принимая во внимание вышеприведенные уравнения, преобразуем уравнение (IV-43):

$$k_i = \frac{K_{li}}{K_{lst}} k_{st} + (K_{gli}S_l + K_{li}K_{Si}S_s) \frac{1}{V_m} \quad (IV-62)$$

Если изменением поверхности НЖФ можно пренебречь, то k_i является линейной функцией k_{st} , так как V_m , особенно в капиллярных колонках, изменяется незначительно с изменением содержания НЖФ в колонке. Сле-

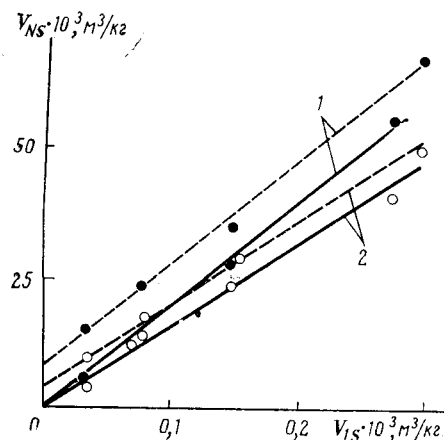


Рис. IV-7. Зависимость объемов удерживания гептина-1 (1) и бензола (2) на апиезоне К от объема НЖФ (апиезон К) на твердых носителях сферохром-1 (сплошные линии) и ИНЗ-600 (пунктирные линии).

дует отметить, что уравнение (IV-61) может быть использовано для определения относительного коэффициента распределения в НЖФ.

Для неполярной НЖФ и умеренно полярных летучих соединений часто $K_{gl} \approx 0$, но адсорбция на поверхности носителя может быть специфической и достаточно заметной. В качестве примера на рис. IV-7 приведены зависимости V_{NS} от V_{IS} для гептина-1 и бензола на апиезоне К для двух твердых носителей огнеупорного кирпича ИНЗ-600 и сферохрома-1. Как следует из представленных данных, зависимость удерживаемого объема от объема НЖФ линейна. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, характеризует объем удерживания, обусловленный адсорбцией хроматографируемых соединений. При использовании в качестве твердого носителя сферохрома-1

адсорбция гептина-1 и бензола как на поверхности газ-апиезон К, так и на поверхности апиезон К — сферохром-1 практически отсутствует. Это позволяет сделать вывод, что в рассматриваемом случае для обоих соединений $K_{gl} \approx 0$ и адсорбционные явления для носителя ИНЗ-600, следовательно, могут быть объяснены только адсорбцией хроматографируемых соединений на его поверхности. Из приведенных данных видно, что на огнеупорном кирпиче ИНЗ-600 наблюдается заметная адсорбция хроматографируемых соединений.

Следует отметить, что рассмотренные выше представления и количественные соотношения справедливы не только для сорбентов, используемых в насадочных колонках, но и для капиллярных колонок [88, с. 59]. Для проверки были использованы экспериментальные данные [89] по удерживанию *n*-гептана на сквалане, полученные на капиллярной стеклянной колонке с шероховатыми стенками. В этой системе адсорбцию углеводородов на поверхности газ-сквалан можно не учитывать ($K_{gl} \approx 0$) [90]. Принимая во внимание уравнение (IV-29), уравнение (IV-27) может быть представлено в виде

$$V_N = V_{gT}\omega_l + K_l K_S S_s \quad (IV-63)$$

Экспериментальные данные [89] хорошо описываются этим уравнением для гептана $V_{gT} = 0,416 \text{ м}^3/\text{кг}$, $K_S = 1,04 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Полученное значение согласуется со значением V_{gT} , рассчитанным путем экстраполяции данных, приведенных в работе [8], к более низкой температуре. Для сравнения заметим, что если расчет удельного удерживаемого объема гептана V_{gT} проводить обычным методом (т. е. путем деления истинного объема удерживания на массу НЖФ в колонке), то получим резко завышенное значение $V_{gT} = 1,5 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Таким образом, экспериментальные данные по величинам удерживания на реальных сорбентах для различных систем и хроматографических колонок удовлетворительно описываются уравнениями типа уравнения (IV-43), которые учитывают адсорбцию на межфазных границах НЖФ.

Рассмотрим некоторые важнейшие следствия, вытекающие из учета адсорбции хроматографируемых соединений на поверхности твердого носителя.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОН И ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА С НЖФ В УСЛОВИЯХ АДСОРБЦИИ ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Метод газовой хроматографии является, возможно, самым легким из всех существующих методов изучения термодинамики взаимодействия летучего растворенного вещества с нелетучим растворителем, и потенциальная ценность его как метода получения соответствующих количественных данных чрезвычайно велика [91]. Развитие газо-жидкостной хроматографии полностью подтвердило правильность этого прогноза, и в настоящее время газовая хроматография широко применяется для определения различных термодинамических характеристик взаимодействия летучих хроматографируемых соединений с НЖФ. Однако корректное применение хорошо разработанных в газовой хроматографии методов изучения взаимодействия растворенного вещества с нелетучей НЖФ и идентификация анализируемых компонентов возможны в общем случае только при условии выделения из всего объема удерживания вклада, обусловленного только растворением хроматографируемого вещества в НЖФ. Это объясняется тем, что, как было показано выше, адсорбция на межфазных границах может вносить существенный вклад в объем удерживания. В связи с этим возникает необходимость уточнения принятых ранее методов определения удельного объема удерживания и коэффициента распределения [7]. В общем случае для определения этих величин в качестве исходной нельзя непосредственно использовать экспериментально найденное значение истинного объема удерживания, а необходимо выделить вклад, связанный только с растворением в НЖФ, V_{Ni} :

$$V_N = V_{Ni} + \sum_{i=1}^{n-1} V_{Ni} \quad (IV-64)$$

$$V_g = V_{gT} \cdot \frac{273}{T} = \frac{V_{Ni}}{\omega_i} \cdot \frac{273}{T} = \frac{K_i}{\rho_i} \cdot \frac{273}{T} \quad (IV-65)$$

где V_{Ni} — часть общего истинного объема удерживания, обусловленная только растворением в макрослое НЖФ; V_{Ni} — часть общего истинного объема удерживания, обусловленная удерживанием летучего вещества i -той фазой сорбента (за исключением макрослоя НЖФ).

Для определения вклада растворения (абсорбции) в общий объем удерживания можно использовать уравнения (IV-51) — (IV-58). Однако в связи с тем, что применение этих уравнений трудоемко и требует обычно измерения, в зависимости от содержания НЖФ на носителе, как объема удерживания, так и поверхности раздела газ — НЖФ, были предложены упрощенные методы определения коэффициента распределения летучих соединений в системе газ — НЖФ на основе только зависимости объема удерживания от содержания НЖФ.

Рассмотрим эти методы на примере использования уравнения (IV-50). Если разделить обе части этого уравнения на V_{IS} , то второй член в правой части уравнения при большом содержании НЖФ на твердом носителе стремится к нулю и, следовательно, при экстраполяции $1/V_{IS}$ к нулю зависимость V_{NS}/V_{IS} стремится к K_I :

$$\frac{V_{NS}}{V_{IS}} = K_I + (K_{gI}S_{IS} + K_{IS}S_{SS}) \frac{1}{V_{IS}} \quad (IV-66)$$

$$K_I = \lim_{1/V_{IS} \rightarrow 0} \frac{V_{NS}}{V_{IS}} \quad (IV-67)$$

Этот метод, основанный на использовании коэффициентов уравнения (IV-50), был предложен Кондером с соотр. [64] и успешно применен в ряде исследований. Иногда целесообразно в качестве определяемой величины выбрать $(V_{NS} - \bar{V}_{NS}) / (V_{IS} - \bar{V}_{IS})$ как функцию $1/V_{IS}$. Отмечая, что поверхность НЖФ часто линейно зависит от обратной величины V_{SI} [см. уравнение (IV-20)], можно записать

$$\frac{V_{NS} - \bar{V}_{NS}}{V_{IS} - \bar{V}_{IS}} = K_I - \left(\frac{K_{gI}B}{\bar{V}_{IS}} \cdot \frac{1}{V_{IS}} \right) \quad (IV-68)$$

$$\lim_{1/V_{IS} \rightarrow 0} \frac{V_{NS} - \bar{V}_{NS}}{V_{IS} - \bar{V}_{IS}} = K_I \quad (IV-69)$$

В качестве «опорной» точки $\bar{V}_{NS} = f(\bar{V}_{IS})$ целесообразно выбирать одну из точек при невысоком содержании НЖФ.

На рис. IV-8 дан пример графического определения коэффициента распределения циклогексена на β, β' -тиодипропониотриле различными методами [уравнения (IV-66) и (IV-68)]. Как следует из приведенных данных,

разные методы дают практически одинаковые значения K_l (отрезок, отсекаемый на оси абсцисс).

При экспериментальном определении термодинамических характеристик растворения летучих веществ в НЖФ газохроматографическим методом часто первичной величиной является удельный объем удерживания

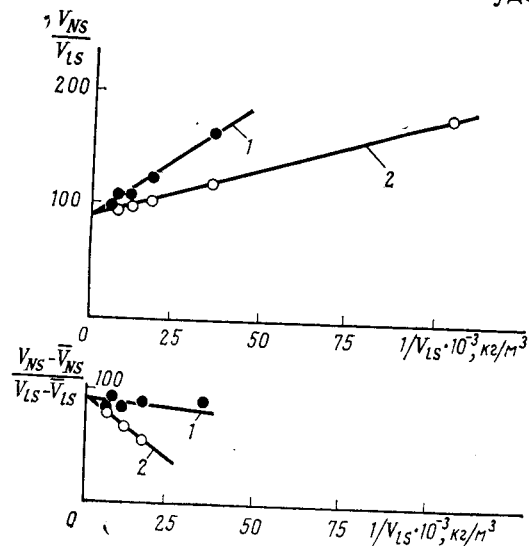


Рис. IV-8. Применение уравнений (IV-66) и (IV-68) для определения коэффициента распределения циклогексана в системе газ — $\beta\beta'$ -тиодипропионитрил [39]: 1 — огнеупорный кирпич; 2 — хромсорб W.

[6—8]. Однако эта величина (а, следовательно, теплота растворения и другие характеристики) зависит от содержания НЖФ на твердом носителе [92, 94]. Например, теплота растворения гексана в апиезоне М уменьшается от $2,77 \cdot 10^4$ Дж/моль до $2,51 \cdot 10^4$ Дж/моль при увеличении содержания НЖФ от 7,5% до 30%.

Для определения удельного объема удерживания V_{gt} целесообразно в ряде случаев использовать следующее уравнение:

$$V_{gtl} = \frac{V_N}{\omega_l} = \frac{K_l}{\rho_l} + \frac{K_{gl}S_l + K_{ss}S_s}{\omega_l} = V_{gt} + \frac{K_{gl}S_l + K_{ss}S_s}{\omega_s} \cdot \frac{100}{P_l} \quad (IV-70)$$

где ω_s — масса твердого носителя в колонке; P_l — относительное содержание НЖФ в колонке $P_l = 100 \omega_l/\omega_s$.

При использовании колонок одного размера можно полагать, что масса твердого носителя в серии экспериментов с изменяющимся содержанием НЖФ на твердом носителе есть величина постоянная. Поэтому из уравнения (IV-70) следует

$$V_{gt} = \lim_{1/P_l \rightarrow 0} V_{gtl} \quad (IV-71)$$

Если адсорбция на поверхности газ — НЖФ мала по сравнению с растворением в НЖФ (т. е. $K_{gl}dS_{ls}/dV_{ls} \leq K_l$) или если изменение поверхности сорбента с увеличением концентрации НЖФ незначительно, то зависимость объема удерживания от содержания НЖФ на твердом носителе выражается на графике прямой:

$$V_{NS} = A_3 V_{IS} + B_3 \quad (IV-72)$$

где A_3 и B_3 — постоянные.

Один из примеров такой зависимости показан на рис. IV-7. Для сорбента с более инертным твердым носителем — сферохромом $B_3 = 0$ [уравнение (IV-72)] и, следовательно, для данной системы коэффициенты адсорбции летучего вещества на поверхности газ — апиезон К и апиезон К — сферохром близки к нулю. Для сорбента, приготовленного на основе ИНЗ-600, указанная зависимость описывается уравнением (IV-67), причем в соответствии с развитой теорией удерживания наклон прямых для обоих носителей практически одинаков. Действительно, если зависимость $V_{NS} = f(V_{IS})$ выражается уравнением (IV-72), то для определения коэффициента распределения может быть использовано следующее уравнение:

$$K_l = \frac{dV_{NS}}{dV_{IS}} = \frac{\Delta V_{NS}}{\Delta V_{IS}} = A_3 \quad (IV-73)$$

Коэффициент распределения — характеристика соединения, не зависящая от твердого носителя. Поэтому для обоих носителей наклон прямых на рис. IV-7 должен быть одинаков, что и наблюдается.

Аналогичные методы [74] целесообразно использовать и при определении относительного коэффициента распределения, являющегося важной характеристикой вещества для идентификации хроматографических пи-

ков. Если удерживание определяется только растворением веществ в НЖФ, то относительный коэффициент распределения равен отношению чистых объемов удерживания. Однако в случае адсорбционных эффектов зависимость между этими величинами усложняется:

$$\frac{V_{Ni}}{V_{Nst}} = \frac{(K_{li}/K_{lst}) [1 + (K_{Si}S_S/V_l)] + [(K_{gli}S_i)/(K_{lst}V_l)]}{[1 + (K_{gli}S_i/K_{lst}) + K_{gS}S_S] (1/V_l)} \quad (IV-74)$$

Из этого уравнения следует, что относительные объемы удерживания предпочтительно измерять, используя

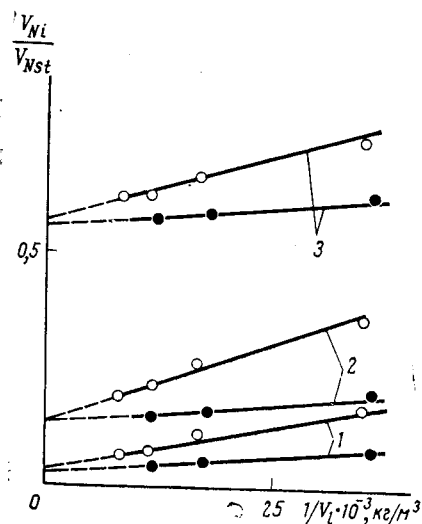


Рис. IV-9. Зависимость относительного объема удерживания (стандарт — метилэтилкетон) от обратной величины объема НЖФ [39]:

1 — *n*-гептан; 2 — бутиловый эфир; 3 — этилацетат. НЖФ — $\beta\beta'$ -тиодипропионитрил, температура -25°C , твердый носитель — хромсорб W (светлые точки) и огнеупорный кирпич (темные точки).

сорбент с большим содержанием НЖФ на твердом носителе. В этом случае при небольшой адсорбции $V_{Ni}/V_{Nst} \approx K_{li}/K_{lst}$. Уравнение (IV-74) упрощается, если в качестве стандарта используют соединение, для которого удерживание определяется только растворением. При этом условии:

$$\frac{V_{Ni}}{V_{Nst}} = K_{li}K_{lst} + (K_{li}K_{Si}S_S + K_{gli}S_i) \left(\frac{1}{K_{lst}} \right) \cdot \left(\frac{1}{V_l} \right) \quad (IV-75)$$

$$\lim_{(1/V_l) \rightarrow 0} \frac{V_{Ni}}{V_{Nst}} = \frac{K_{li}}{K_{lst}} \quad (IV-76)$$

На рис. IV-9 показано графическое определение отношения коэффициентов распределения в системе газ —

β, β' -тиодипропионитрил по экспериментальным данным [39] на основе уравнения (IV-75). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен отношению коэффициентов распределения.

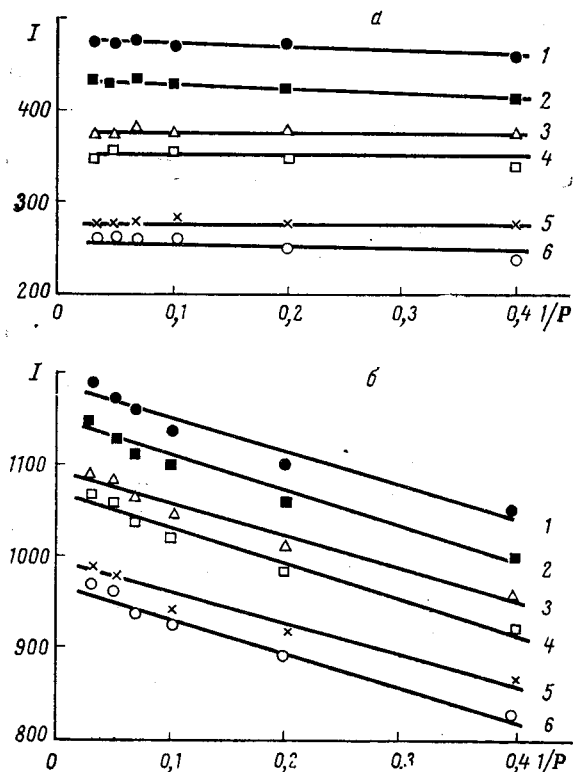


Рис. IV-10. Зависимость индексов удерживания спиртов и ароматических углеводородов от обратного процентного содержания НЖФ (карбовакс 20М) на хромсорбе Р при использовании в качестве стандартов *n*-спиртов (а) и *n*-алканов (б):

1 — гептанон-2; 2 — этилбензол; 3 — гексанон-2; 4 — толуол; 5 — пентанон-2; 6 — бензол.

На практике при измерении абсолютных и относительных коэффициентов распределения целесообразно использовать несколько колонок, заполненных сорбентов с различным содержанием НЖФ на твердом носителе. Эти колонки можно соединять последовательно или па-

параллельно для измерения зависимости объема удерживания от содержания НЖФ в одном опыте. При определении относительных величин распределения важным является выбор стандартных соединений. В качестве стандартных соединений, как уже отмечалось, целесообразно выбирать такие соединения, удерживание которых обусловлено только процессами растворения. Если это условие не выполняется, то относительные величины удерживания даже тех соединений, для которых практически отсутствуют адсорбционные эффекты, не являются постоянными. В качестве примера на рис. IV-10 приведены значения индексов удерживания спиртов и ароматических углеводородов при использовании в качестве стандартов *n*-спиртов (а) и *n*-алканов (б) в зависимости от обратного содержания НЖФ (в %) на твердом носителе. Для расчета были использованы экспериментальные данные работы [92]. Как следует из приведенных данных, использование в качестве внутренних стандартов спиртов, удерживание которых обусловлено, в противоположность *n*-алканам, только растворением НЖФ, позволило охарактеризовать хроматографируемые соединения постоянными значениями индексов удерживания. В общем случае соединение, по-видимому, целесообразно характеризовать I_0 :

$$I_0 = 100z + 100 \frac{\lg(K_i/K_z)}{\lg(K_z/K_{z+1})} \quad (\text{IV-77})$$

$$\lim_{1/P_i \rightarrow 0} I = I_0 \quad (\text{IV-78})$$

Таким образом, учет адсорбции на межфазных границах НЖФ существенно расширяет возможности газовой хроматографии как физико-химического метода измерения взаимодействия летучего вещества с нелетучим растворителем и улучшает межлабораторную воспроизводимость газовой хроматографии как аналитического метода, повышает надежность полученных результатов.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ НЖФ С ТВЕРДЫМ НОСИТЕЛЕМ

Развитие теории удерживания летучих соединений в газо-жидкостной хроматографии с учетом адсорбции хроматографируемых соединений на межфазных поверх-

ностях НЖФ открывает новые возможности перед газовой хроматографией для количественного изучения адсорбционных взаимодействий. Было показано, что газовая хроматография может быть успешно применена для изучения термодинамических параметров взаимодействий хроматографируемых соединений с поверхностью газ — НЖФ [40] и поверхностью НЖФ — твердый носитель (твердое тело) [37, 38, 90], а также было указано на принципиальную возможность определения и других взаимодействий, дающих определенный вклад в удерживаемый объем [65].

Из приведенных выше уравнений (IV-43), (IV-44) и (IV-52) вытекает принципиальная возможность измерения адсорбции летучих соединений из раствора в НЖФ на поверхности твердого тела путем определения коэффициента K_s . Эта возможность может быть легко реализована экспериментально при использовании одного из вышеописанных методов определения этого коэффициента. По температурной зависимости коэффициента адсорбции на границе НЖФ — твердый носитель можно определить и соответствующую теплоту адсорбции, используя метод, аналогичный описанному в литературе для определения теплоты растворения [7] или теплоты адсорбции для системы газ — твердое тело [6, 8]. В табл. IV-4 приведены теплоты растворения углеводов на апиезоне К и теплоты их адсорбции на поверхности апиезон К — твердый носитель ИНЗ-600.

Таблица IV-4. Теплоты растворения и адсорбции на поверхности твердого носителя *n*-алканов и алкинов в системе апиезон К — ИНЗ-600

Компонент	Теплота растворения, кДж/моль	Теплота адсорбции, кДж/моль
<i>n</i> -Гексан	24,2	19,0
Гексин-1	21,7	45,6
<i>n</i> -Гептан	27,6	31,8
Гептин-2	36,0	74,5

Как видно из приведенных данных, теплоты адсорбции для алкинов существенно выше их теплот растворения, а для *n*-алканов теплоты растворения в общем существенно отличаются от теплот адсорбции. Учет ад-

сорбции на поверхности твердого носителя позволяет получить более правильные значения и для константы адсорбции на поверхности газ — НЖФ [87]. Адсорбция хроматографируемых соединений на поверхности твердых носителей, за исключением специальных случаев, часто отрицательно влияет на хроматографическое разделение и увеличивает затруднения, связанные с получением воспроизводимых данных. В связи с этим представляет практический и теоретический интерес количественная оценка адсорбционных свойств используемых в газовой хроматографии носителей с целью выбора оптимальных твердых носителей, а также с целью оценки эффективности различных методов их модификации.

Исследование адсорбционных свойств твердых носителей проводилось во многих работах (см., например, [21—26; 93, с. 12; 94; 95; 96, с. 89]), но их адсорбционные свойства оценивались, как правило, в системе газ — твердый носитель. Такой подход в случае обычных сорбентов в газо-жидкостной хроматографии является полезным, но несколько абстрактным и в ряде случаев излишне строгим, так как НЖФ при достаточном содержании покрывает практически всю поверхность твердого носителя и адсорбция происходит на поверхности НЖФ — твердый носитель. Адсорбция на этой поверхности обычно существенно меньше, чем на поверхности газ — твердый носитель. Исключение составляют только твердые носители в поверхностно-слоистых сорбентах, получаемых путем введения порошкообразного сорбента (твердого сорбента или НЖФ на твердом носителе) во внешние поры частиц твердого носителя. Для поверхностно-слоистых сорбентов справедливо следующее уравнение [97]:

$$V_N = V_{Rg}\omega_g + K_{gs}S_s = V_{Rg}\omega_g + V_{RS}\omega_s \quad (IV-79)$$

где V_{Rg} — объем удерживания, рассчитанный на $1 \cdot 10^{-3}$ кг активного сорбента, введенного в поры твердого носителя; ω_g — общая масса активного сорбента в колонке; K_{gs} — коэффициент распределения летучего вещества в системе газ — твердый носитель; V_{RS} — объем удерживания на носителе, рассчитанный на $1 \cdot 10^{-3}$ кг твердого носителя.

Второй член этого уравнения определяется удерживанием хроматографируемого вещества на чистом твердом носителе. В качестве меры адсорбционной активно-

сти твердых носителей для сорбентов этого типа целесообразно, по-видимому, выбрать величину

$$V_{RS} = \frac{V_{Ngs}}{\omega_s} \quad (IV-80)$$

где V_{Ngs} — истинный объем удерживания летучего вещества на колонке, заполненной чистым твердым носителем; ω_s — масса носителя.

Метод оценки адсорбционных свойств твердого носителя по адсорбции из газовой фазы (уравнение IV-80) применяется в настоящее время как экспресс-метод, например, при разработке новых носителей и для контроля их качества [98, с. 8]. Проведенные исследования твердых носителей этим методом несомненно способствовали как исследованию природы адсорбции на поверхности твердых носителей, так и развитию работ по созданию инертных носителей для газо-жидкостной хроматографии.

В реальных сорбентах для газо-жидкостной хроматографии свойства адсорбирующей поверхности НЖФ — твердый носитель определяются комплексом свойств твердого носителя и НЖФ. Количественной характеристикой адсорбционных свойств поверхности НЖФ — твердый носитель может служить значение объема удерживания, обусловленного адсорбцией данного хроматографируемого соединения на поверхности $1 \cdot 10^{-3}$ кг носителя, покрытого НЖФ [45, 62, 99]:

$$V_{NSS} = K_I K_S S_{SS} \quad (IV-81)$$

Значение V_{NSS} уменьшается с увеличением «инертности» носителя. Ниже приведены значения удерживаемого объема (10^3 м³/кг), обусловленного адсорбцией бензола и гексана на различных твердых носителях, импрегнированных скваланом:

	Бензол	Гексан
Стерхамол	8,2	0,8
Стерхамол, модифицированный 1% триэтиленгликоля	1,9	—
Фарфор	3,5	0,6
Хромосорб G	0,0	0,0
Хлорид натрия	0,0	0,0
Хромосорб W	0,6	0,0
Тефлон	6,6	3,5

Полученные результаты согласуются с качественными представлениями об инертности изученных носителей.

Аналогичный подход для характеристики адсорбционных свойств тефлона позже был применен Кондером [100], который также отметил высокую адсорбционную активность тефлона по отношению к углеводородам даже в условиях газо-жидкостной хроматографии. Рассмотренный выше метод определения адсорбционных характеристик основан на применении уравнения (IV-43), справедливого для линейных изотерм адсорбции. Для определения параметров нелинейных изотерм адсорбции необходимо использовать уравнение (IV-44). Интегрируя это уравнение, получим следующее уравнение, отражающее распределение хроматографируемого вещества в отдельных фазах сорбента:

$$W(c_g) = \int_0^c V_N(c_g) dc_g = \sum_i^m W_{li}(c_g) + \sum_j^n W_{sj}(c_g) \quad (IV-82)$$

где $W(c_g)$, $W_{li}(c_g) = c_{li}V_{li}$ и $W_{sj}(c_g) = c_{sj}S_{sj}$ — общие и парциальные количества хроматографируемого вещества, адсорбированного и адсорбированного i -, j -фазами в реальном сорбенте (НЖФ — твердое тело); c_{li} и c_{sj} концентрации хроматографируемого вещества, адсорбированного и адсорбированного i -, j -фазами сорбента.

Если известна фазовая характеристика сорбента и парциальные объемы удерживания, то газохроматографические данные могут быть использованы для определения парциальных изотерм сорбции

$$c_{li}(c_g) = \left(\frac{1}{V_{li}} \right) \int_0^{c_g} V_{li}(c_g) dc_g \quad (IV-83)$$

$$c_{sj}(c_g) = \left(\frac{1}{S_{sj}} \right) \int_0^c V_{sj}(c_g) dc_g \quad (IV-84)$$

где V_{li} и V_{sj} — парциальные объемы удерживания хроматографируемого вещества, обусловленные растворением в НЖФ i -типа и адсорбцией на поверхности j -типа, соответственно.

Рассмотрим применение соотношений (IV-82) — (IV-84) для определения изотерм адсорбции на примере частного, но практически важного случая, когда удерживание на реальном сорбенте обусловлено только адсорбцией в НЖФ и адсорбцией на поверхности НЖФ — твердое тело, а сорбцией на других фазах сорбента и, в частности, адсорбцией на поверхности газ —

НЖФ, можно пренебречь. Последнее справедливо для систем, например, гептина, бензола и o -ксилола на апиезоне К [65], для ацетона, бензола, изookтана, толуола и др., на сквалане и трикрезилфосфате [101], а также для n - и m -ксиололов на диизоктилсебацinate [102]. При указанных упрощающих предположениях объем удерживания выражается следующим уравнением:

$$V_{NS}(c_g) = K_l V_l + f'_{lS}(c_g) S_{lS} \quad (IV-85)$$

или

$$V_{NS}(c_g) = K_l V_{lS} + V_{NIS}(c_g) \quad (IV-86)$$

Вклад адсорбции $V_{NIS}(c_g)$, обусловленный адсорбцией на поверхности НЖФ — твердый носитель, может быть определен графически путем экстраполяции $V_{NS}(c_g) = f(V_{lS})$ к значению $V_{lS} = 0$ для различных, но постоянных в серии опытов концентраций хроматографируемого вещества. Обычно наблюдаемая параллельность линейных зависимостей (IV-86) для различных концентраций летучего вещества свидетельствует о линейности изотерм растворения в НЖФ. Второй метод определения V_{NIS} на основе уравнения (IV-86) заключается в использовании данных по удерживанию при постоянной концентрации на двух сорбентах, содержащие НЖФ в которых отличается в r_l раз. В этом случае

$$V_{NIS}(c_g) = \frac{r_l V'_{NS} - V''_{NS}}{r_l - 1} \quad (IV-87)$$

где V''_{NS} — объем удерживания на сорбенте, содержащем $r_l V_{lS}$ НЖФ; V'_{NS} — объем удерживания на сорбенте, содержащем V_{lS} НЖФ.

Третий метод измерения $V_{NIS}(c_g)$ основан на вычитании вклада адсорбции в жидкой фазе (т. е. $K_l V_{lS}$), независимо измеренного в специальных опытах, например, с использованием дезактивированного твердого носителя, из общего удерживания V_{NS} хроматографируемого вещества на исследуемом сорбенте с известным содержанием НЖФ [74].

Значение V_{NIS} , измеренное любым из указанных способов, может быть использовано для расчета адсорбции и, следовательно, для получения изотермы адсорбции на

поверхности НЖФ — твердое тело в соответствии с вышеуказанным уравнением (IV-84):

$$c_{IS}(c_g) = \frac{1}{W} \int_0^c V_{NIS}(c_g) dc_g \quad (IV-88)$$

Применяя для описания изотерм адсорбции уравнения Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха и т. п., можно охарактеризовать адсорбцию параметрами этих уравнений.

Можно также определить эти параметры непосредственно из хроматографических данных без промежуточного расчета изотерм. Рассмотрим пример, когда адсорбция на поверхности НЖФ — твердое тело описывается уравнением Ленгмюра:

$$c_{IS} = \frac{a_m \Gamma c_l}{1 + \Gamma c_l} = \frac{a_m \Gamma c_g}{1 + \Gamma c_g} \quad (IV-89)$$

где a_m — «емкость» монослоя; Γ — константа равновесия.

В этом случае

$$f'_{IS}(c_g) = \frac{dc_{IS}}{dc_g} = \frac{a_m \Gamma \Gamma c_l}{(1 + \Gamma c_l)^2} \quad (IV-90)$$

$$V_{IS} = \frac{dc_{IS}}{dc_g} S_{SS} \quad (IV-91)$$

или, если поверхность неизвестна, то

$$V_{IS} = \frac{d\bar{c}_{IS}}{dc_g} \quad (IV-92)$$

где $\bar{c}_{IS} = c_{IS} S_{SS}$ — адсорбция на $1 \cdot 10^{-3}$ кг твердого носителя.

Уравнение Ленгмюра в этом случае должно быть записано в следующей форме:

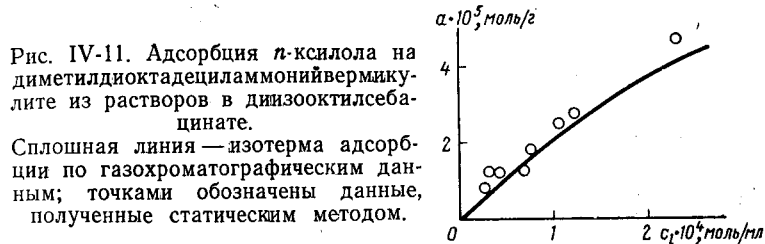
$$\bar{c}_{IS} = \frac{a_m S_{SS} \Gamma c_l}{1 + \Gamma c_l} = \frac{\bar{a}_m \Gamma K_I c_g}{1 + \Gamma K_I c_g} \quad (IV-93)$$

где $\bar{a}_m = a_m S_{SS}$.

После несложных преобразований можно получить следующую линейную зависимость от концентрации

$$\frac{1}{V_{IS}} = \frac{1}{V_{\bar{a}_m \Gamma K_I}} + \sqrt{\frac{\Gamma K_I}{\bar{a}_m}} \cdot c_g \quad (IV-94)$$

Эта зависимость может быть использована для определения $\bar{a}_m$ и ΓK_I . Аналогичный метод может быть применен для определения параметров уравнения Ленг-



мюра при исследовании чистого адсорбента (твердого носителя) по следующему уравнению:

$$\frac{1}{\sqrt{V_{Rg}}} = \frac{1}{\sqrt{a_m \Gamma_S}} \sqrt{\frac{\Gamma_S}{a_m}} \cdot c_g \quad (IV-95)$$

Если изотерма на поверхности НЖФ — твердое тело описывается уравнением Фрейндлиха (α и γ — постоянные)

$$c_{IS} = \alpha c_l^\gamma = \alpha K_I^\gamma c_g^\gamma \quad (IV-96)$$

то вклад в удерживание, обусловленный адсорбцией, может быть описан следующими уравнениями:

$$V_{NIS} = \frac{da_{IS}}{dc_g} = \alpha \gamma K_I^\gamma c_g^{\gamma-1} \quad (IV-97)$$

или

$$\lg V_{NIS} = \lg(\alpha \gamma K_I^\gamma) + (\gamma - 1) \lg c_g \quad (IV-98)$$

Последнее уравнение целесообразно использовать для графического определения параметров уравнения Фрейндлиха.

Использование вышеприведенных уравнений для определения изотерм адсорбции *n*- и *m*-ксилолов из диизооктилсебацината на поверхности диметилдиоктадециламмониевого производного вермикулита Ковдорского месторождения описано в работе [102]. Результаты, полученные статическим и хроматографическим методами удовлетворительно совпадают (см. рис. IV-11).

Таким образом, описанные методы определения вклада адсорбции на поверхности НЖФ — твердый носитель

в общий объем удерживания позволяют количественно оценить роль твердого носителя в реальных сорбентах и открывают новые возможности применения газовой хроматографии для измерения адсорбционных характеристик.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ АДСОРБЦИИ
ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕЖФАЗНЫХ
ГРАНИЦАХ НЖФ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ НЕКОТОРЫХ
РАСПРОСТРАНЕННЫХ ЯВЛЕНИЙ
В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Представления об адсорбции на межфазных границах НЖФ, теория и соответствующие методы расчета позволяют количественно и с единой точки зрения объяснить такие распространенные явления в газо-жидкостной хроматографии, как межлабораторную невоспроизводимость величин удерживания, асимметричность хроматографических зон, зависимость величин удерживания от объема анализируемой пробы и т. п.

Анализ уравнений (IV-43) и (IV-44) позволяет объяснить часто наблюдающуюся межлабораторную невоспроизводимость абсолютных и относительных величин удерживания, которая проявляется в зависимости от типа твердого носителя, содержания неподвижной жидкой фазы на твердом носителе, метода приготовления сорбента, условий старения сорбента [103] и т. д. Это связано с адсорбцией хроматографируемых летучих соединений на межфазных границах НЖФ, вклад которой в удерживание характеризуется адсорбционными членами вышеуказанных уравнений. Адсорбционные члены этих уравнений (а следовательно, и наблюдаемое удерживание) зависят не только от природы НЖФ, как это предполагается в классической газо-жидкостной хроматографии, но также от таких характеристик сорбента, как межфазная поверхность (газ—НЖФ и НЖФ—твердый носитель), природа поверхности используемого твердого носителя, свойства которого несколько изменяются в зависимости от партии сырья, содержание НЖФ и условия получения сорбента, которые также несколько изменяются от опыта к опыту. Все эти причины и приводят к невоспроизводимости экспериментально определяемых абсолютных и относительных величин удерживания.

Для получения воспроизводимых значений величин удерживания в газо-жидкостной хроматографии необходимо в общем случае стандартизировать не только НЖФ, но и используемые твердые носители, методы получения сорбентов. Однако реализация последних требований практически так же сложна, как и стандартизация свойств твердых адсорбентов [72]. Поэтому в случае заметного вклада адсорбции в удерживаемый объем газо-жидкостная хроматография утрачивает одно из главных своих преимуществ—простое получение сорбента с воспроизводимыми характеристиками. Поэтому представляется оправданным стремление большинства исследователей уменьшить адсорбцию хроматографируемых соединений на твердом носителе или проводить измерения в условиях, в которых вклад адсорбции в удерживание мал по сравнению с вкладом, обусловленным растворением в НЖФ.

Следует подчеркнуть, что в отличие от газо-адсорбционной хроматографии, в газо-жидкостной хроматографии возможно, применяя один из вышеописанных методов, определить часть удерживаемого объема, обусловленную только растворением хроматографируемого вещества в НЖФ, V_{NL} . Используя этот объем удерживания для физико-химических расчетов и идентификации анализируемых соединений, можно таким образом учесть невоспроизводимость величин удерживания, обусловленную адсорбцией. Такой подход позволяет при некотором усложнении эксперимента определить абсолютные или относительные коэффициенты распределения хроматографируемых соединений в системе газ—НЖФ, т. е. измерить величины, являющиеся термодинамическими характеристиками вещества. Найденные таким образом значения коэффициентов распределения можно рассматривать как величины, которые были бы непосредственно измерены на колонках с данной НЖФ, если бы адсорбция хроматографируемых соединений на межфазных границах НЖФ в данном случае не наблюдалась.

В литературе описаны примеры сорбентов, для приготовления которых сознательно были использованы адсорбционно-активные носители с целью улучшения разделения. Так, для лучшего разделения изомерных углеводов был рекомендован сорбент, приготовленный из импрегнированного содой и вазелиновым маслом тре-

пела Зикеевского карьера [104, с. 162]. Развитая в настоящее время теория удерживания позволяет количественно объяснить сложный механизм удерживания и в этом случае.

Асимметричность хроматографических зон затрудняет количественную оценку хроматограмм, ухудшает разделение; она обычно связана с зависимостью времени

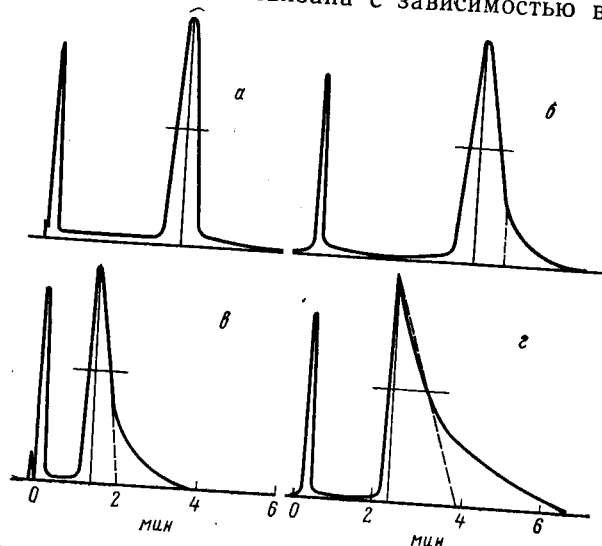


Рис. IV-12. Характеристика асимметрии хроматографических зон коэффициентом асимметричности A_s [23]:
 а — симметричная зона *n*-гексана на сквалане (20% на целите 545): $A_s=1,1$;
 б — малоасимметричная зона изопропанола на глицероле (20% на стерхамоле): $A_s=1,6$; в — среднеасимметричная зона метанола на динонилфталате (9,1% на пористом материале): $A_s=4,0$; г — сильноасимметричная зона этанола на сквалане (20% на стерхамоле): $A_s=8,0$.

удерживания максимума хроматографической зоны от объема анализируемой пробы и концентрации определяемого вещества в пробе. Обычно справедливо полагают, что асимметричность хроматографических зон обусловлена адсорбцией анализируемых соединений на поверхности твердого носителя [7, 23, 25, 105]. Экспериментальные исследования зависимости асимметричности хроматографических зон от типа анализируемых соединений и твердых носителей были выполнены Сташевским и Янаком [23, 106]. Они предложили характеризовать

асимметричность хроматографических зон коэффициентом асимметричности (A_s), равным отношению протяженности правой части хроматографического пика к левой, и приняли следующую классификацию хроматографических зон по их симметричности: 1) симметричная зона $A_s=1,0-1,5$; 2) малоасимметричная зона $A_s=1,5-3,0$; 3) среднеасимметричная зона $A_s=3,0-6,0$; 4) сильноасимметричная зона $A_s>6,0$ (рис. IV-12). Отметим, что в дальнейшем использовали этот или аналогичный критерий для характеристики асимметричности хроматографических зон [107—109].

В табл. IV-5 [23] приведена характеристика асимметричности хроматографических зон полярных и неполярных летучих соединений на твердых носителях, импрегнированных различными по полярности НЖФ. Измерения были проведены на колонке $0,9 \times 0,007$ м, заполненной исследуемым сорбентом при 25°C (чистые твердые носители) и при 70°C (твердые носители, импрегнированные НЖФ). Объем пробы в опытах изменяли в интервале $5 \cdot 10^{-9} - 10 \cdot 10^{-9}$ м³, а скорость газа-носителя составляла $4,0 \cdot 10^{-6} - 18 \cdot 10^{-6}$ м³/с.

Как следует из приведенных данных, при использовании неполярных НЖФ (например, сквалана) образование более симметричных пиков характерно для инертных носителей (тефлона); в случае сильнополярных жидкостей (например, диглицерола) хроматографические зоны анализируемых соединений на всех носителях практически симметричны и роль твердого носителя проявляется слабее, по-видимому, вследствие модифицирования его поверхности сильнополярной НЖФ.

Образование асимметричных зон хроматографируемых веществ вытекает из анализа уравнений (IV-44) и (IV-45), если изотерма адсорбции нелинейна [65, 110]. Пусть, например, изотерма адсорбции вещества на границе НЖФ — твердый носитель выражается уравнением Фрейндлиха [см. уравнение (IV-96)]. В этом случае часть общего объема удерживания — адсорбционный объем удерживания описывается уравнением (IV-87). Как следует из этого уравнения, объем удерживания возрастает при уменьшении концентрации вещества в газовой фазе, что объясняет образование размытого хвоста зоны. Асимметричность зоны увеличивается с ростом $(1-\gamma)$. При $\gamma=1$ изотерма Фрейндлиха переходит в

Таблица IV-5. Характеристика асимметричности хроматографических зон A_s летучих соединений на различных сорбентах [23]

НЖФ	Твердый носитель	Значения A_s						
		н-гексан	бензол	диэтиловый эфир	изопропанол	этиловый спирт	метилловый спирт	ацетон
Нет	Стерхамол	3	11	20	20	20	20	20
	Целит 545	—	3,5	7	9	8	7	9
	Тефлон-6	4	2,1	2,0	1,6	1,7	—	2,0
20% сквалана	Стерхамол	1,2	1,4	6	9	8	8	8
	Целит 545	1,1	—	1,4	4	4	4	5
	Тефлон-6	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	1,2
20% динилфталата	Стерхамол	1,1	—	1,5	4	4	5	5
	Целит 545	1,0	—	1,1	1,4	2,0	2,3	1,4
	Тефлон-6	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,3
20% ди-глицеро-ла	Стерхамол	—	—	—	1,6	1,5	1,6	1,4
	Целит 545	—	—	—	1,3	1,3	1,4	1,7
	Тефлон-6	—	2,4	1,4	1,3	1,3	1,2	1,5

уравнение Генри и хроматографическая зона становится симметричной. В связи с этим отметим, что образование симметричных зон не является признаком отсутствия адсорбции на поверхности твердого носителя, это указывает только на отсутствие нелинейной адсорбции. Нередко высказываемое мнение о том, что только асимметричность хроматографических зон является обязательным проявлением адсорбционных эффектов в газо-жидкостной хроматографии, неверно.

Если адсорбция на поверхности твердого носителя описывается изотермой Ленгмюра, то для удерживаемого объема, как было показано выше, справедливы уравнения (IV-94) и (IV-85). Как следует из этих уравнений, объемы удерживания увеличиваются при уменьшении концентрации в газовой фазе, что и в этом случае приводит к образованию размытого хвоста зоны. В области малых концентраций при $K_1 \Gamma \ll 1$ изотерма Ленгмюра хорошо аппроксимируется уравнением Генри и хроматографическая зона симметрична. При увеличении concentra-

ции изотерма становится нелинейной; в области нелинейного участка изотермы адсорбции хроматографическая зона становится асимметричной.

В случае высокоэффективных колонок (например, капиллярных) асимметричность проявляется более резко, чем для колонок невысокой эффективности. Поскольку асимметричность хроматографической зоны в большой степени определяется степенью нелинейности изотерм адсорбции, представляется целесообразным характеризовать асимметричность зон соединений, наряду с коэффициентом асимметричности, также величиной γ .

Обычно асимметричность хроматографической зоны анализируемого соединения зависит от объема пробы. Рассмотренное выше уравнение (IV-85) может быть использовано для количественного объяснения зависимости величины удерживания от объема пробы [74, 110]. Если удерживаемый объем стандартного соединения определяется только растворением в НЖФ, то зависимость относительного объема удерживания вещества от размера анализируемой пробы q_s выражается уравнением

$$r_i = \frac{V_{Nli}}{V_{Nst}} = \frac{K_{li}}{K_{lst}} \left[1 + \frac{\varepsilon}{V_{li}} \left(\frac{K_{lst}}{K_{li}} \right)^{1-\gamma} \cdot \left(\frac{r_i}{q_s} \right)^{1-\gamma} \right] \quad (\text{IV-99})$$

где ε — постоянная.

Данные работ [22, 110] хорошо описываются этим уравнением.

Используя представления об адсорбции хроматографируемых летучих соединений на поверхности твердого носителя и полученные соотношения, можно объяснить и другие наблюдаемые зависимости (например, зависимость удерживания от частоты введения пробы, зависимость удерживания от интервала времени между ближайшими вводами проб и т. п.).

Рассмотренная теория, ее согласие с экспериментом свидетельствуют о большой роли адсорбции при использовании в газовой хроматографии сорбента НЖФ — твердый носитель. Для получения воспроизводимых значений величин удерживания, симметричных пиков и т. п. необходимо уделять твердому носителю не меньше внимания, чем НЖФ. Необходимо также при разработке практических методик оценивать вклад адсорбции на поверхности НЖФ — твердый носитель в общее удержи-

вание, используя один из рассмотренных выше методов. Это позволит более целенаправленно подходить к выбору оптимальных условий измерений и повысит надежность газохроматографических методов идентификации.

В связи с существенным вкладом адсорбции хроматографируемых соединений на твердом носителе в удерживаемый объем и ее влияния на эффективность колонки (особенно адсорбции на поверхности НЖФ — твердый носитель), возникает вопрос о целесообразности уточнения классификации видов хроматографии, принятой в настоящее время. В классификации, основанной на агрегатном состоянии подвижной и неподвижной фаз, обычно выделяют только 4 вида хроматографии: хроматография газ — жидкость (ГЖХ), хроматография газ — твердое тело (ГТХ), хроматография жидкость — жидкость (ЖЖХ), хроматография жидкость — твердое тело (ЖТХ). Эта классификация видов хроматографии в настоящее время уже является недостаточной. Она не учитывает, например, участие в разделительном процессе твердого тела (твердого носителя), на поверхность которого нанесена жидкость. Предложена классификация видов хроматографии по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз. По этой классификации газовая хроматография на сорбентах, полученных импрегнированием твердого носителя НЖФ, называется газо-[жидко-твердо]-фазной хроматографией. Это название отражает участие твердой фазы (твердого носителя) в хроматографическом процессе.

Классификация видов хроматографии по участию в хроматографическом процессе объемных и поверхностных фаз предложена в работе [88].

ЛИТЕРАТУРА

- Leathard D. A., Shurlock B. C. Identification Techniques in Gas Chromatography. London — e. a. Wiley — Interscience. 1970. 282 p.
- Король А. Н. Газо-хроматографический качественный анализ (на укр. яз.). Киев «Наукова думка», 1971. 224 с.
- Король А. Н. Усп. хим., 1971, т. 40, № 2, с. 328—348.
- Arakelyan V. G., Sakodynsky K. I. Chromatography Rev., 1971, v. 15, p. 93—110.
- Сахаров В. М. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 1002—1012.
- Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962, 441 с.
- Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Пер. с англ. под ред. А. Н. Александрова и М. И. Деметьевой. Л., «Недра», 1966. 472 с.
- Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств вещества. М., «Наука», 1970. 160 с.
- Martin A. J. P., Synge R. L. M. J. Biochem., 1941, v. 35, p. 91—112.
- Kovats E. Helv. chim. acta, 1958, v. 41, p. 1915—1932.
- Wehrli A., Kovats E. Helv. chim. acta, 1959, v. 42, p. 2709—2736.
- Van de Craats F. Analyt. chim. acta, 1956, v. 14, p. 136—148.
- Porter P. E., Deal C. H., Stross F. H. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2999—3006.
- Anderson J. R., Napier K. H. Australian J. Chem., 1957, v. 10, p. 250—255.
- Giddings J. C., Mallik K. L. Ind. Eng. Chem., 1967, v. 59, N 4, p. 19—27.
- Pierofiti G. J. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2989—2998.
- Квантес А., Рейндерс Г. В. кн.: Газовая хроматография. Доклады II Международ. симпозиума в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба М., Издатинлит, 1961, с. 120—133.
- Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1959. 320 с.
- Bohemien J. e. a. J. Chem. Soc., 1960, p. 2444—2451.
- James A. T., Martin A. J. P. Biochem. J., 1952, v. 50, p. 679—690.
- Fukuda T. Japan Analyst., 1959, v. 8, p. 627—630.
- Sholz R. J., Brand W. In: Gas Chromatography. Ed. by N. Brenner, N.—Y. Acad. Press, 1962, p. 7—26.
- Staszewski R., Janak Collection, 1962, v. 27, p. 532—545.
- Тарасов А. И. и др. В кн.: Газовая хроматография. (Труды I Всесоюз. конф.). Под ред. А. А. Жуховицкого. М., Изд-во АН СССР, 1960. с. 280—288.
- Ottenstein D. M. J. Gas Chromatogr., 1963, v. 1, № 4, p. 11—23.
- Джонс Т. В. кн.: Успехи и достижения газовой хроматографии. Пер. с англ. под ред. Н. М. Туркельтауба, М. И. Яновского, Е. П. Фесенко. М., Гостоптехиздат, 1961, с. 40—45.
- Беленький Б. Г., Витенберг А. Г., Дьяконов И. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 1, с. 193—195.
- Кубинова А. В. кн.: Газовая хроматография (Труды I Всесоюз. конф.). Под ред. А. А. Жуховицкого. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 231—239.
- Horning E. C., Moscatelli E. A., Sweeley C. C. Chem. and Ind., 1959, p. 751—752.
- Evans M. B., Smith J. F. J. Chromatogr., 1967, v. 30, p. 325—331.
- Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и О. Д. Стерлигова. М., «Мир», 1967. 175 с.

32. Van Deemter J. J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg A. *Chem. Eng. Sci.*, 1956, v. 5, p. 271—289.
33. Baker W. J., Lee E. N., Wall R. F. In: *Gas Chromatography*, Ed. by H. J. Noebels e. a. N. Y., Acad. Press. 1961, p. 21—32.
34. Giddings J. C. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 458—465.
35. Saha N. C., Giddings J. C. *Analyt. Chem.*, 1965, v. 37, p. 822—830.
36. Saha N. S., Giddings J. C. *Analyt. Chem.*, 1965, v. 37, p. 830—835.
37. Березкин В. Г. и др. «Нефтехимия», 1965, т. 5, с. 438—444.
38. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Березкина Л. Г. Газовая хроматография. Труды III Всесоюз. конфер. по газовой хроматографии. Дзержинск. Изд. Дзержинского филиала ОКБА, 1966, с. 267—273.
39. Pecsok R. L., de Yllana A., Abdul-Karim A., *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 452—457.
40. Martin R. L. *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, p. 347—352.
41. Krejci M., Tesarik K. *Collection*, 1967, v. 32, p. 3334—3341.
42. Ионе К. Г. В кн.: *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций*. Под ред. Л. М. Кефели. Новосибирск, «Наука», 1965, с. 42—54.
43. Krejci M. *Collection*, 1967, v. 32, p. 1152—1165.
44. Бельский В. Г. и др. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1967, № 2, с. 269—276.
45. Berezkin V. G. *J. Chromatogr.*, 1972, v. 65, p. 227—240.
46. Berezkin V. G. e. a. *J. Chromatogr.*, 1973, v. 78, p. 261—268.
47. Krejci M. e. a. In: *Gas Chromatographie 1965. Vortrage des V. Symposiums uber Gas—Chromatographie in Berlin*. Herausgegeben von H. G. Struppe. Berlin. DAW. 1965. S. 283—292.
48. Krejci M., Rusek M. *Collection*, 1968, v. 33, p. 3448—3456.
49. Попов А. Г. *ЖПХ*, 1968, т. 41, с. 127—131.
50. Шефтер В. Е., Деметьев М. И. *ЖФХ*, 1970, т. 44, с. 1488—1491.
51. Березкин В. Г., Фатеева В. М. *ЖАХ*, 1970, т. 25, с. 2023—2027.
52. Березкин В. Г. и др. В кн.: *Газовая хроматография*. М., НИИТЭХИМ, вып. 12, 1970, с. 5—10.
53. Brockway L. O., Jones R. L. *Contact angle, wettability and adhesion*. Washington, 1964, p. 275—284.
54. Шварц А., Перри Д. *Поверхностно-активные вещества, их химия и технические применения*. Пер. с англ. под ред. А. Б. Таубмана. М., Издательство, 1953. 544 с.
55. Zhukhovitskii A. A. e. a. *J. Chromatogr.*, 1971, v. 58, p. 87—93.
56. Жуховицкий А. А. и др. *ЖАХ*, 1972, т. 27, с. 748—752.
57. Русанов А. И. *Термодинамика поверхностных явлений*. Л., Изд-во ЛГУ, 1960. 179 с.
58. Русанов А. И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л., «Химия», 1967. 388 с.
59. Martin R. L. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 116—117.
60. Keller R. A., Stewart G. H. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 1834—1838.
61. Keller R. A., Stewart G. H. *J. Chromatogr.*, 1962, v. 9, p. 1—12.
62. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Проскурнева Е. Г. *ХТТ*, 1967, № 6, с. 79—88.
63. Conder J. R. *J. Chromatogr.*, 1969, v. 39, p. 273—281.
64. Conder J. R., Locke D. C., Purnell J. H. *J. Phys. Chem.*, 1969, v. 73, p. 700—708.
65. Березкин В. Г. и др. *ДАН СССР*, 1968, т. 180, с. 1135—1138.
66. Березкин В. Г. В кн.: *Газовая хроматография*. Труды ВНИГНИ, М., «Недра», вып. 64, 1970, с. 43—48.
67. Шай Г. *Теоретические основы хроматографии газов*. Пер. с нем. под ред. С. З. Рогинского. М., «Иностранная литература», 1963. 382 с.
68. Рачинский В. В. *Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии*. М., «Наука», 1964. 137 с.
69. Исследование в области поверхностных сил (Сб. докл. II конференции по поверхностным силам). М., «Наука», 1964. 303 с.
70. Исследования в области поверхностных сил (Сб. докл. III конференции по поверхностным силам). М., «Наука», 1967. 533 с.
71. Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. *Основы применения хроматографии в катализе*. М., «Наука», 1972. 376 с.
72. Деринг К. Е. В кн.: *Руководство по газовой хроматографии*. Под ред. Э. Лейбница и Х. Г. Штруппе. Пер. с нем. под ред. А. А. Жуховицкого М., «Мир», 1969, с. 445—477.
73. Ross S., Tolles E. D. In: *The Gas—Solid Interface*. V. 2. Ed. by E. A. Flood. E. Arnold LTD London, M. Dekker Inc. N.—Y., 1967, p. 647—666.
74. Urone P., Parcher J. F. In: *Advances in Chromatography*. V. 6. Ed. by C. Giddings, R. A. Keller, N.—Y., Marcel Dekker, 1966, p. 298—392.
75. Giddings J. C. *Dynamics of Chromatography*. Part 1, N.—Y. M. Dekker, 1965. 323 p.
76. Giddings J. C. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 1999—2002.
77. Takizawa K., Shimbashi T., Shiba T. *Analyt. Chem.*, 1967, v. 39, p. 1612—1617.
78. Krejci M., Hana K. In: *Gas Chromatography*, 1968, L., Institute of Petroleum, 1969, p. 32—45.
79. Wičar S., Novák J. Ruseva-Rakshieva N. In: *Advances in Chromatography 1971*. University at Houston, USA, 1971, p. 24—33.
80. Karger B. L. e. a. *J. Coll. Interface Sci.*, 1971, v. 35, p. 328—339.
81. Karger B. L., Hartkopf A., Posmanter H. *J. Chromatography Sci.*, 1970, v. 7, p. 315—317.
82. Cadogan e. a. *J. Phys. Chem.*, 1969, v. 73, p. 708—710.
83. Urone P., Takahashi J., Kennedy G. H. *J. Phys. Chem.*, 1970, v. 74, p. 2326—2333.
84. Гритчина Н. Д. В кн.: *Неподвижные фазы в газовой хроматографии*. Под ред. А. Н. Короля и К. И. Сакодинского. М., Центр. правление НТО Приборпром, 1970, с. 42—46.
85. Гритчина Н. Д., Древинг В. П. *ЖФХ*, 1969, т. 43, с. 458—459.

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

Под эффективностью хроматографической колонки понимают общее число теоретических тарелок в ней или число теоретических тарелок на 1 м длины хроматографической колонки. Поэтому из рассмотрения обычных уравнений для расчета числа теоретических тарелок следует простая и очевидная связь между эффективностью и комплексом свойств носителей, влияющих на ширину хроматографического пика. Более детальную информацию о характере этой зависимости дает рассмотрение особенностей течения газового потока через зернистый слой и анализ уравнения Ван-Деемтера для высоты теоретической тарелки.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ГАЗОВОГО ПОТОКА ЧЕРЕЗ ЗЕРНИСТЫЙ СЛОЙ

Явления, происходящие при течении газового потока через пористую среду, сложны и не всегда описываются с достаточной полнотой существующими теориями [1]. Характер течения газа в насадочных колонках может быть турбулентным или ламинарным, в зависимости от значения числа Рейнольдса, определяемого по формуле

$$Re = \frac{ud\rho_m}{\eta} \quad (V-1)$$

где u — линейная скорость газового потока; d — диаметр трубы, по которой течет поток (в данном случае эквивалентный диаметр частицы); ρ_m — плотность газа; η — динамическая вязкость газа.

Величина η/ρ_m представляет собой кинематическую вязкость газа, которая при 25 °С для разных газов имеет следующие значения (в Па·с): He — 1,1; H₂ — 1,0; Ar — 0,13; N₂ — 0,12; CO₂ — 0,08. Для водяного пара η/ρ_m равна 0,22. Поскольку динамическая вязкость идеальных газов не зависит от давления, число Рейнольдса должно быть при равновесии постоянным в каждой точке колонки. Если для пустых трубок область перехода от ламинарного потока к турбулентному лежит в области $Re = 1500 \div 2000$, то для насадочных колонок пере-

86. Hsueh-Liang Liao, Martire D. E. *Analyt. Chem.*, 1972, v. 44, p. 498—502.
87. Березкин В. Г. В кн.: Успехи хроматографии. Под ред. К. В. Чмутова и К. И. Сакодынского. М., «Наука», 1972, с. 215—225.
88. Березкин В. Г., Фатеева В. М., Шикалова И. В. В кн.: Теория и применение неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии. Под ред. А. Н. Короля. Киев. Общество «Знание УССР», 1971, с. 59—66.
89. Bruner F. A., Cartoni G. P. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 1522—1526.
90. Березкин В. Г. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 19.
91. Martin A. J. P. *Analyst.*, 1956, v. 81, p. 52—58.
92. Bonastre J., Grenier P., Cazenave P. *Bull. Soc. chim. France*, 1968, p. 1266—1273.
93. Король А. Н. В кн.: Теория и применение неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии. Под ред. А. Н. Короля. Киев. Общество «Знание УССР», 1971, с. 12—28.
94. Meyer E. F., Ross R. A. J. *Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 831—834.
95. Sawyer D. T., Barr J. K. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 1518—1520.
96. Богословский Ю. Н., Шамшина Т. И. В кн.: Новые сорбенты для хроматографии. Сб. науч. трудов по газовой хроматографии. М., НИИТЭХИМ, 1971, вып. 16, с. 89—92.
97. Березкин В. Г., Никитина Н. С. Усп. хим., 1971, т. 40, с. 927—942.
98. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Алишоев В. Р. Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, вып. 11, 1969, с. 8—11.
99. Surynowicz Z., Waksmudzki A., Rudzinsky W. *J. Chromatogr.*, 1972, v. 67, p. 21—27.
100. Conder J. R. *Analyt. Chem.*, 1971, v. 43, p. 367—370.
101. Ugone P., Takahashi Y., Kennedy G. H. *Analyt. Chem.*, 1968, v. 40, p. 1130—1134.
102. Березкин В. Г., Гавричев В. С., Зорина Г. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1975—1982.
103. Лунский М. Х. Канд. дисс. Всесоюз. науч.-исслед. геол.-развед. нефт. ин-т Министерства геологии СССР. М., 1972.
104. Лулова Н. И. и др. В кн.: Газовая хроматография (Труды II Всесоюз. конф.). Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Наука», 1964, с. 162—172.
105. Роцше Г. В кн.: Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э. Лейбница и Х. Г. Штруппе. Пер. с нем. под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1969, с. 74—111.
106. Staszewski R., Janak J. *Chem. analit. (Polska)*, 1962, v. 7, p. 1059—1071.
107. Ettre L. S. J. *Chromatogr.*, 1963, v. 11, p. 267—270.
108. Король А. Н. Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Киев, «Наукова думка», 1969. 251 с.
109. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1970, 277 с.
110. Березкин В. Г., Пахомов В. П. ЖФХ, 1968, v. 42, p. 1844—1846.

ходная область находится при числе Рейнольдса порядка 20. При обычных условиях, когда $d=0,01$ см; $\eta/\rho_m=1$ (водород) и $u=10$ см/с, $Re=0,1$, т. е. в обычных насадочных колонках поток газа ламинарный.

Течение газа через пористую среду описывается законом Дарси, обобщенная форма которого имеет вид

$$\kappa = - \frac{k d_p}{\eta dl} \quad (V-2)$$

где k — проницаемость пористой среды; d_p — диаметр частиц; l — длина слоя.

В случае идеального газа (постоянство η) интегрирование этого соотношения дает

$$u_0 = \frac{k}{2\eta\rho_0 L} (p_i^2 - p_o^2) \quad (V-3)$$

где u_0 — усредненная скорость газа-носителя.

Этот закон справедлив практически для всех газохроматографических колонок. Для оценки степени заполнения хроматографических колонок необходимо знать пористость ε насадки:

$$\varepsilon = \frac{\Phi V_m}{\pi R_K^2 L} \quad (V-4)$$

где Φ — доля свободного объема; V_m — общий объем газа в колонке; R_K — радиус колонки; L — длина колонки.

Пористость стеклянных шариков составляет 0,36, хромосорба $W=0,45$; хромосорба $G=0,56$, целита $C-22=0,40$.

Для оценки ε можно воспользоваться [2] полуэмпирическим уравнением Кошеки-Блейка-Кармена

$$k = \frac{d_p^3 \varepsilon^2}{180 (1 - \varepsilon)^2} \quad (V-5)$$

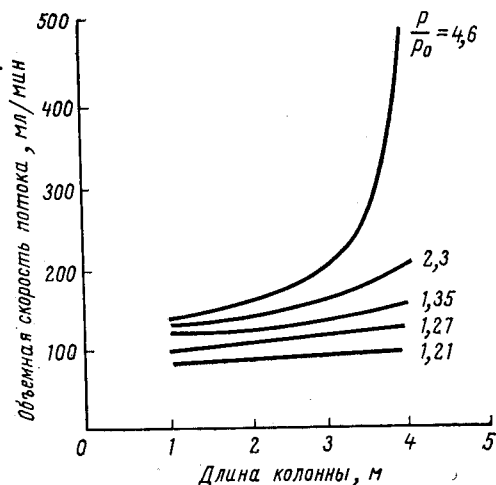
Среднюю линейную скорость газа получают из значения расхода w газа-носителя, исправленного на перепад давления в колонке f с учетом свободного сечения колонки

$$\bar{u} = \frac{w f}{\varepsilon S} \quad (V-6)$$

где S — сечение колонки.

Вследствие наличия перепада давления по длине хроматографической колонки оптимальная скорость газа-носителя существует лишь на некотором участке длины колонки. Поэтому эффективность колонки теряется за счет профиля скоростей газа-носителя по длине хроматографической колонки.

Гетманский, Вайсберг и Богданов [3] использовали уравнение Дарси для расчета длины участков колонки



с оптимальными скоростями газа-носителя. Результаты представлены на рисунке. Из анализа полученных данных следует, что при больших соотношениях давлений лишь незначительный участок колонки работает при оптимальных условиях. При соотношении входного и выходного давлений 1,27 практически вся колонка работает в оптимальной области скоростей газа-носителя, а число теоретических тарелок на 1 м длины колонки составляет 900, вдвое превышая эффективность при соотношении давлений 4,6.

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА ВЭТТ

Общая формула расчета ВЭТТ по ширине пика дает представление о необходимости создания условий, обеспечивающих минимальную ширину пика. Как этого достичь можно понять при более детальном рассмотрении

влияния свойств носителя на отдельные члены уравнения Ван-Деемтера, записываемого в общем виде:

$$H = A + \left(\frac{B}{a} \right) + C_u \quad (V-7)$$

Рассмотрим сначала первый член этого уравнения

$$A = 2\lambda d_p$$

где λ — коэффициент неоднородности упаковки.

Первый член, таким образом, целиком определяется комплексом свойств, относящихся к носителю и упорядоченностью заполнения им колонки. На первый взгляд представляется, что для уменьшения A необходимо использовать возможно меньшие частицы носителя. Однако равномерность заполнения насадочной колонки, характеризующаяся величиной λ , зависит также и от способа заполнения, плотности насадки, размера частиц. Поэтому обычно при использовании очень мелких частиц (менее 0,15 мм) начинает расти неравномерность упаковки, коэффициент λ увеличивается и A после некоторого уменьшения начинает увеличиваться. Таким образом, одно лишь уменьшение размера используемых частиц носителя нежелательно. Следует иметь в виду, что по аналогии с насадочными дистилляционными колонками отношение диаметров колонки и частицы носителя не должно быть меньше 10—20.

Существенное значение имеет однородность частиц носителя по размерам. Одновременное присутствие частиц, сильно различающихся по размерам, не позволяет получить равномерную упаковку частиц носителя, в результате чего длина каналов на разных участках колонки может быть существенно неодинаковой. Кроме того, могут образоваться локальные неоднородности в плотности, нарушающие однородность упаковки. При любых обстоятельствах малый диапазон изменений размеров частиц носителя является важнейшим условием получения высокоэффективных колонок. Большое значение A обусловлено либо сильной неоднородностью заполнения колонки частицами сорбента, либо наличием внеколоночных эффектов.

Второй член уравнения Ван-Деемтера также учитывает влияние носителя, поскольку в него входит коэффициент извилистости γ . Извилистость каналов в зернистом

слое частиц сорбента определяется также сложным комплексом параметров самого носителя и зернистого слоя: плотностью заполнения, степенью однородности частиц и др., т. е. практически теми же параметрами, которые влияют и на величину λ в первом члене. Поэтому трудно разделить влияние этих факторов на каждый из членов уравнения Ван-Деемтера.

На третий член уравнения Ван-Деемтера характеристики носителя оказывают главным образом косвенное влияние, выражаемое способностью носителя образовывать на своей поверхности равномерную пленку неподвижной фазы. Очевидно, что носители, имеющие значительную долю микропор, должны давать менее равномерную локальную толщину пленки, что приведет к большему значению коэффициента C . Естественно, что для носителей с меньшей удельной поверхностью рекомендуемый процент неподвижной жидкой фазы должен быть меньшим, чем для носителей с большей удельной поверхностью.

Яновский и Жуховицкий [4] детально изучили влияние внутренней пористости носителя на размывание и на эффективность хроматографической колонки. Ими было показано, что наряду с диффузионным сопротивлением в жидкой фазе имеет определенное значение сопротивление внутренних пор объемно-пористых носителей. В частности, диффузия в газовой фазе внутри носителя может преобладать в случае быстрого массообмена в пленке жидкой фазы (небольшая степень покрытия неподвижной фазой и низкая вязкость неподвижной фазы). Естественно, более частым является классический случай, когда медленной стадией будет диффузия в пленке жидкой фазы, а выравнивание концентраций в газовой фазе внутренних пор носителя происходит быстро (это особенно справедливо в случае достаточно крупных пор и при сравнительно небольшой доле мелких пор). Авторы получили относительно простое выражение для ВЭТТ при одновременной диффузии в газовом пространстве внутренних пор носителя и диффузии в пленке неподвижной фазы.

Анализ уравнения Ван-Деемтера для предельных значений $H_{\min}$ показывает, что они не зависят от природы вещества и жидкой фазы, а также от температуры и давления. Значение $H_{\min}$ определяется лишь парамет-

рами, характеризующими твердый носитель и выраженными через расстояние, которое вещество должно пройти в газовой фазе до столкновения с жидкой фазой, и коэффициентом распределения скорости.

При благоприятных условиях заполнения колонки частицами сорбента может быть достигнуто определенное минимальное соотношение между диаметром частиц носителя и величиной $H_{\text{мин}}$. Для частиц диаметром 0,12—0,25 мм это соотношение для разных типов носителей составляет 1,6—2,6. Соответственно минимальные значения ВЭТТ составляют 0,3—0,5 мм.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОСИТЕЛЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Рассмотренные выше некоторые основные параметры носителей включали в основном физические и гидродинамические характеристики. На практике необходимо учитывать и адсорбционную способность носителей. Учету адсорбции на носителе посвящена серия статей (см., например, [5]) и эти данные изложены в соответствующем разделе настоящей книги.

Адсорбционная способность носителей с точки зрения эффективности играет отрицательную роль, приводя к дополнительному размыванию, которое существенно различно для полярных и неполярных веществ.

Адсорбционная способность носителей сравнительно мало влияет на эффективность колонки в случае неполярных и малополярных соединений. В случае полярных соединений для получения высокой эффективности необходимо использовать носители с пониженной адсорбционной способностью. Однако количественная оценка необходимой степени снижения адсорбционной способности достаточно затруднена. Для снижения адсорбционной способности носителей в колонку вводят сильнополярные соединения, закрывающие активные центры на поверхности и уменьшающие вследствие этого размывание, что в итоге приводит к повышению эффективности. Для снижения адсорбционной активности применяют весь комплекс методов, описанных в гл. VII.

Нельзя забывать, что адсорбционная активность может приводить к улучшению разделения смеси полярных и неполярных соединений за счет изменения объема удерживания полярных соединений. Поэтому не следует

чрезмерно абсолютизировать понятие эффективности, выражаемое через формальную величину ВЭТТ, а необходимо учитывать комплекс параметров, характеризующих и эффективность, и разрешающую способность, и селективность.

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ЗАПОЛНЕНИЯ КОЛОНОК

Способы заполнения хроматографических колонок достаточно многочисленны и разнообразны и определяются формой и диаметром используемых колонок.

Аналитические колонки заполняют в основном двумя способами, пригодными для U-образных и змеевиковых колонок. По первому способу к одному из концов U-образной колонки присоединяют воронку, через которую небольшими порциями всыпают готовый сорбент, обеспечивая вибрацию колонки вибратором или постукиванием трубкой (картонной, деревянной). Заполнение считается законченным после того, как перестает изменяться уровень засыпанной в воронку порции сорбента после вибрирования в течение нескольких минут. По второму способу, пригодному для заполнения как змеевиковых, так и U-образных колонок, один конец присоединяют к вакуумному насосу. Для того чтобы частицы сорбента не попадали в насос, верхнюю часть трубки закрывают тампоном из стеклянной ваты. К другому концу колонки присоединяют воронку, в которую небольшими порциями засыпают готовый сорбент, осуществляя одновременное вибрирование колонки вибратором или ударами трубки. Заполнение считается законченным после того, как в течение 2—3 мин не изменяется уровень слоя насадки в воронке.

Воспроизводимость результатов заполнения во многом зависит от использования вибратора и опыта оператора.

Заполнение препаративных колонок существенно сложнее и длительнее. Метод засыпки без вибрирования дает невоспроизводимые результаты, а получаемая эффективность, как правило, низка. Постукивание и вибрирование колонок дают часто противоречивые результаты, объясняемые сложным характером взаимодействия одновременно протекающих процессов перераспределения частиц насадки по размерам и неодинакового уплот-

нения частиц в центре и на периферии. Этому вопросу посвящены исследования, в ходе которых были использованы различные методы изучения распределения частиц по сечению колонки и профилю скоростей потоков вещества и газа-носителя по сечению [6, 7].

Для повышения эффективности препаративных колонок было предложено использовать перегородки, устанавливаемые по высоте колонки. В целом использование комплекса методов вибрирования колонок при помощи специальных вибростендов позволяет получать величину ВЭТТ порядка 3—5 мм для колонн диаметром 10 см.

Влияние диаметра частиц носителя на эффективность нельзя считать окончательно объясненными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guiochon G. Chrom. Rev. 1966, v. 8, p. 1.
2. Далногаре С., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Л., «Недра», 1966, 366 с.
3. Гетманский М. Д., Вайсберг К. М., Богданов В. С. В кн.: Газовая хроматография. М., ВНИИТЭХИМ, 1973, вып. 2, с. 52.
4. Яновский С. М., Жуховицкий А. А. В кн.: «Газовая хроматография». М., ВНИИТЭХИМ, 1969, вып. 9, с. 57.
5. Березкин В. Г. В кн.: Успехи хроматографии. Под ред. К. В. Чмутова и К. И. Сакодынского, М., «Наука», 1972, с. 214.
6. Березкин В. Г., Растянкин Е. В. В кн.: Газовая хроматография. М., ВНИИТЭХИМ, 1973, вып. 2, с. 81.
7. Сакодынский К. И. Докт. дисс. ФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971.

ГЛАВА VI

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В ходе газохроматографического разделения качественный и количественный состав анализируемой смеси должен оставаться постоянным, за исключением специальных случаев применения методов аналитической реакционной газовой хроматографии [1]. Иначе корректная интерпретация результатов опыта резко усложняется,

а часто становится вообще невозможной. Основной причиной изменения состава смеси, приводящей к систематическим ошибкам в анализе, является адсорбционная и каталитическая активность твердого носителя. Вследствие необратимой или квазиобратимой адсорбции некоторых компонентов анализируемой смеси на поверхности твердого носителя, химических превращений хроматографируемых соединений или неподвижных жидких фаз (НЖФ) происходит резкое изменение состава смеси, что приводит к грубым ошибкам в результатах количественного анализа. В настоящей главе рассматриваются именно эти аспекты влияния твердого носителя на результаты количественного анализа, хотя, вообще говоря, влияние твердого носителя может проявляться и в асимметричности хроматографических зон и в понижении эффективности хроматографического разделения, что также влияет на результаты анализа.

НЕОБРАТИМАЯ АДСОРБЦИЯ ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТВЕРДОМ НОСИТЕЛЕ

Твердые диатомитовые носители [2; 3, с. 12; 4; 5, с. 21; 6, с. 7; 7, с. 5; 8], наиболее распространенные носители в газо-жидкостной хроматографии, не являются инертными материалами. На поверхности диатомитов, как и других кремнеземных материалов, имеются адсорбционно-активные силанольные и силоксановые группы. Присутствие на поверхности диатомитов окислов алюминия, железа, титана и других металлов приводит к возникновению на этой поверхности также апротонных центров, являющихся сильными акцепторами электронов. Взаимодействие хроматографируемых соединений с этими центрами приводит к образованию поверхностных соединений с переносом электрона. Поэтому в газо-жидкостной хроматографии всегда необходимо принимать во внимание возможность полной или частичной потери компонентов анализируемой смеси в результате их необратимой адсорбции на активных адсорбционных центрах твердого носителя.

Для качественной оценки возможной адсорбции целесообразно использовать разработанную Киселевым классификацию молекул и адсорбентов, основанную на их способности к проявлению неспецифических и спе-

физических молекулярных взаимодействий [2]. В табл. VI-1 [8] приведены характеристики адсорбционного взаимодействия органических летучих соединений различных классов с поверхностью двуокиси кремния, двуокиси титана и окиси алюминия, т. е. соединений, входящих в состав диатомитовых носителей [9]. Приведенные в табл. VI-1 данные позволяют оценить характер взаимодействия летучих соединений с поверхностью твердого носителя и, следовательно, возможность полной или частичной потери соединения в результате необратимой адсорбции.

Однако в связи с тем, что в газо-жидкостной хроматографии на поверхность твердого носителя нанесена пленка НЖФ, взаимодействие хроматографируемых соединений с поверхностью твердого носителя происходит из раствора в условиях конкурентного взаимодействия молекул НЖФ и анализируемого соединения с адсорбционными центрами твердого носителя. Поэтому табл. VI-1 непосредственно характеризует взаимодействие разделяемых соединений с твердым носителем только при использовании в качестве НЖФ неполярных углеводородных соединений типа сквалана, гексадекана, апиезонов, а также, возможно, неполярных метилсилоксановых масел типа SE-30, DC-220 и т. п. В других случаях необходимо учитывать взаимодействие полярной НЖФ с твердым носителем. Так, при использовании полярных НЖФ, характеризующихся более сильным взаимодействием с адсорбционными центрами твердого носителя, чем хроматографируемое соединение, специфической или химической адсорбции анализируемых соединений не происходит. Это явление лежит в основе метода модификации твердого носителя путем небольших добавок полярных соединений к неполярным НЖФ [10, с. 40] для подавления адсорбции хроматографируемых соединений.

Адсорбция молекул хроматографируемого вещества X на высокоактивных адсорбционных центрах твердого носителя А в условиях конкурентного взаимодействия последних с молекулами Ф неподвижной жидкой фазы может быть описана в простом случае уравнениями:



Таблица VI-1. Характеристика адсорбционного взаимодействия органических соединений различных классов при комнатной температуре с двуокисью кремния, двуокисью титана и окисью алюминия [8]

Адсорбаты	Адсорбенты, прогретые на воздухе и вакуумированные		
	двуокись кремния (аэросил), вакуумированная при 450 °С	двуокись титана, вакуумированная при 450 °С	окись алюминия, вакуумированная при 650 °С
n-Гексан	Неспецифическая молекулярная адсорбция, взаимодействие с адсорбентами, в основном за счет дисперсионных сил		
Бензол	Неспецифическая адсорбция, слабая специфическая молекулярная адсорбция на поверхностных гидроксилах		
Диэтиловый эфир	Неспецифическая адсорбция, сильная специфическая молекулярная адсорбция на поверхностных гидроксилах		
		Возможна частичная хемосорбция с образованием координационных связей	
Ацетон	Неспецифическая адсорбция, сильная специфическая молекулярная адсорбция на поверхностных гидроксилах		
	Слабая хемосорбция	Сильная хемосорбция с образованием координационных связей	
Триэтиламин	Неспецифическая адсорбция, сильная специфическая молекулярная адсорбция на поверхностных гидроксилах		
		Сильная хемосорбция с образованием координационных связей	

Продолжение

Продолжение

Адсорбаты	Адсорбенты, прогретые на воздухе и вакуумированные		
	диоксид кремния (аэросил), вакуумированный при 450 °С	диоксид титана, вакуумированный при 450 °С	оксид алюминия, вакуумированный при 650 °С
Пиридин	Неспецифическая адсорбция, сильная специфическая молекулярная адсорбция на поверхностных гидроксидных группах		
		Сильная хемосорбция с образованием координационных связей	
Этиловый спирт	Неспецифическая адсорбция, сильная специфическая молекулярная адсорбция на поверхностных гидроксидных группах		
	Хемосорбция с образованием поверхностного эфира	Сильная хемосорбция с образованием поверхностных эфиров	
Уксусная кислота	Неспецифическая адсорбция, сильная специфическая молекулярная адсорбция на поверхностных гидроксидных группах		
		Хемосорбция с образованием ацетат-иона	
Антрацен	Неспецифическая адсорбция, сильная специфическая молекулярная адсорбция на поверхностных гидроксидных группах		
		Частичная сильная адсорбция на апротонных центрах с образованием ион-радикала антрацена	

Суммируя эти уравнения, получим



Константа вытеснения молекул Φ из комплекса $A\Phi$ хроматографируемым веществом X [(уравнение (IV-3)] может быть представлена следующим образом:

$$K_X = \frac{K_{AX}}{K_{A\Phi}} = \frac{[AX][\Phi]}{[A\Phi][X]} \quad (VI-4)$$

где K_{AX} , $K_{A\Phi}$ — константы образования поверхностных соединений AX и $A\Phi$.

Принимая во внимание, что концентрация НЖФ или модификатора на носителе обычно больше концентрации адсорбционных центров и что концентрация активных центров на носителе равна сумме концентраций поверхностных соединений $A\Phi$ и AX , можно записать:

$$\frac{[AX]}{[X]} = \frac{K_{AX}}{K_{A\Phi} \cdot \Phi_0} (A_0 - AX) \quad (VI-5)$$

где Φ_0 — концентрация НЖФ или модификатора в макрослое НЖФ; A_0 — поверхностная концентрация активных центров на исходном носителе.

Как следует из этого уравнения, адсорбция хроматографируемого вещества даже на высокоактивных центрах твердого носителя практически не проявляется ($AX/X \approx 0$), если отношение констант равновесия мало ($K_{AX}/K_{A\Phi} \approx 0$), концентрация активных центров твердого носителя незначительна, а концентрация НЖФ или модификатора велика. При выполнении этих условий потерями анализируемого вещества вследствие необратимой адсорбции в хроматографическом эксперименте можно пренебречь.

Разумеется, что необратимая адсорбция может стать существенной только тогда, когда число активных центров сорбента в колонке сравнимо с числом молекул анализируемого компонента. Для оценки «емкости» твердых носителей по необратимой адсорбции очень полярных соединений в условиях применения неполярных НЖФ предположим, что адсорбционными центрами являются, например гидроксильные группы, и что один адсорбционный центр может адсорбировать только одну молекулу разделяемого соединения. Общее количество необратимо адсорбированного вещества в этом случае составит:

$$AP = c_a V_{VS} M \quad (VI-6)$$

где c_a — концентрация гидроксильных групп, моль/м³; V_{VS} — объем носителя в колонке, м³; M — молярная масса анализируемого вещества.

Концентрация гидроксильных групп по адсорбции *n*-бутиламина для хромосорба Р составляет около 3,4 моль/м³, а для хромосорба W около 0,14 моль/м³ [6]. Объем твердого носителя для колонки 100×0,4 см со-

ставляет $12 \cdot 10^{-6}$ м³. Для анализируемого вещества с $M=150$ кг для этой колонки, заполненной хромосорбом Р, $AP=6,1 \cdot 10^{-3}$ кг, а для колонки, заполненной хромосорбом W, $AP=0,25 \cdot 10^{-3}$ кг. Сопоставляя полученные значения AP с размером пробы $1 \cdot 10^{-6}$ — $10 \cdot 10^{-6}$ кг, можно сделать заключение о большой потенциальной опасности необратимой адсорбции полярных соединений в газохроматографическом анализе. Даже при анализе

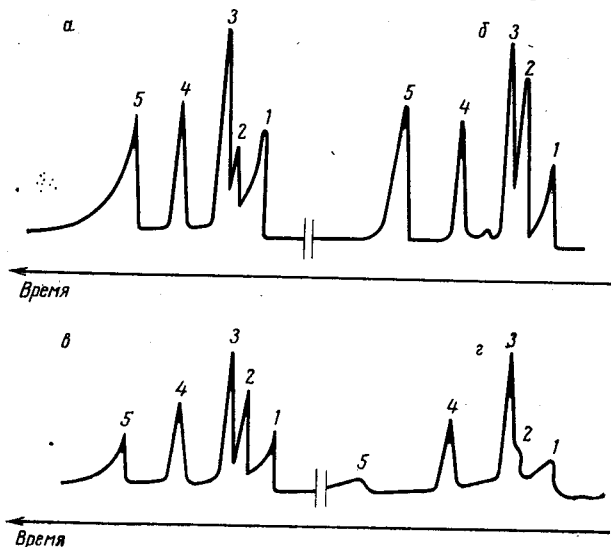


Рис. VI-1. Влияние адсорбции на результаты количественного анализа [10] при разделении на колонке с огнеупорным кирпичом С-22 (а), с хромосорбом (б), с целитом-410 после непрерывного анализа смеси в течение 10 ч (а) и 1 ч (б):

1 — этанол; 2 — метилэтилкетон; 3 — четыреххлористый углерод; 4 — октан; 5 — бутилацетат.

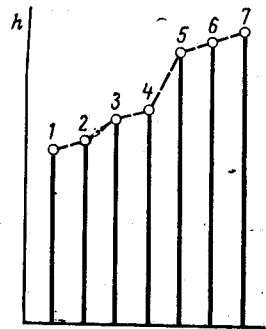
Длина колонки 1,8 м, зернение твердого носителя 0,39—0,30 мм, скорость газа-носителя гелия $13 \cdot 10^{-5}$ м³/с, НЖФ — силиконовое масло 550, температура колонки 130 °С.

смесей, в которых анализируемые компоненты находятся в сравнимых концентрациях, полная потеря нескольких соединений в результате необратимой адсорбции вполне реальна. Следует также отметить, что адсорбционная активность хромосорба W приблизительно в 25 раз меньше, чем хромосорба Р.

Выяснению роли необратимой адсорбции в анализе посвящено много работ. Одним из первых на эту проблему обратил внимание Джонс, который при обсуждении роли твердого носителя отметил, что в газо-жидкостной хроматографии результат анализа оказывается неточным, так как часть компонента более или менее постоянно адсорбируется на поверхности твердого носителя [10, с. 40].

Рис. VI-2. Увеличение высоты пика (h) этилового спирта при предварительном введении в колонку летучих соединений [10]:

1 — свежеприготовленная колонка; 2 — повторный анализ; 3 — повторный анализ спустя 2,5 ч; 4 — повторный анализ, перед которым введено в колонку 20 мкл хлороформа; 5 — то же, введено 20 мкл бутиламина; 6 — то же, введено 20 мкл муравьиной кислоты; 7 — то же, введено 20 мкл воды.



На рис. VI-1 показано влияние адсорбционной активности твердого носителя на результаты количественного анализа. Как следует из хроматограмм рис. VI-1, а и б, применение более инертного твердого носителя (хромосорба) приводит к появлению на хроматограмме нового небольшого пика. На рис. VI-1, в, г показана возможность самомодификации твердого носителя компонентами анализируемой пробы. Полярные компоненты проб почти полностью адсорбируются при первом анализе на поверхности твердого носителя свежеприготовленного сорбента, и в результате полученная хроматограмма не отвечает истинному составу анализируемой пробы. Однако спустя некоторое время после «старения» колонки, когда активные адсорбционные центры носителя уже заблокированы полярными хроматографируемыми соединениями, становится возможным получение количественных результатов.

Модификация поверхности твердого носителя для сорбента, загруженного в колонку путем специального введения в поток газа-носителя проб летучих очень полярных соединений, приводит к увеличению высоты пика полярных компонентов (рис. VI-2). Это увеличение объ-

ясняется как уменьшением необратимой адсорбции анализируемых соединений, так и увеличением эффективности газохроматографической колонки, в результате уменьшения обратимой адсорбции хроматографируемых соединений на поверхности НЖФ — твердый носитель.

Многие исследователи обращают внимание на адсорбцию как на причину потерь анализируемых соединений в ходе хроматографического анализа [11—17]. Особенно сильное влияние оказывает адсорбция на количественные результаты в анализе полярных высококипящих соединений [18—24].

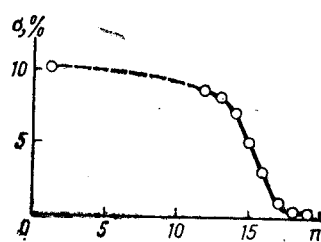


Рис. VI-3. Зависимость ошибки определения *n*-бутанола (δ) от числа последовательно проведенных анализов (n) [25].

сorption анализируемых соединений в условиях взаимодействия твердого носителя, НЖФ и хроматографируемых веществ. На рис. VI-3 [25] показано изменение ошибки определения в зависимости от числа последовательно проведенных анализов. Эксперимент проводили с пробой 50% *n*-бутанола, 50% *n*-гектана на колонке 6,0×0,006 м, заполненной хромосорбом Р с 15% апиезоном L при 110 °С. Как видно из приведенных данных, после насыщения поверхности твердого носителя анализируемым образцом ошибка определения значительно уменьшается. Этот прием уменьшения адсорбции широко распространен [26—29; 30, с. 89; 31]. Отметим, что если десорбировать прочно адсорбированное соединение путем прогрева колонки в потоке газа-носителя при 180 °С в течение 3 ч, то при повторных анализах той же пробы повторяется зависимость, приведенная на рис. VI-3 [25].

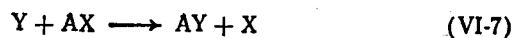
Ошибка анализа уменьшается также при замене одного твердого носителя другим, более инертным: например, ошибка определения *n*-бутанола в смеси бутанол —

гексан уменьшается от 10,4% (хромосорб Р) до 8,0% (хромосорб W) [25]. Ошибка определения того или иного компонента в пробе зависит также от природы анализируемого соединения, от его способности к образованию водородных связей или комплексов с переносом заряда. Так, ошибка определения составляет при анализе изопропилового спирта — 0,3%, диэтилового эфира — 0,6%, метилэтилкетона — 4,3%, ацетонитрила — 4,0%, бутилового спирта — 0,2%, изоамилового спирта — 10,4% [25]. Эти результаты были получены на хромосорбе Р, импрегнированном неполярной НЖФ — апиезоном L. При использовании полярной фазы (полиэтиленгликоля), которая блокирует («отравляет») адсорбционно-активные центры твердого носителя, ошибки в количественном анализе уменьшаются: ошибка в определении метилэтилкетона уменьшается от 4,3% до 0,1—0,8% [25].

Для подавления активности адсорбционных центров на поверхности твердого носителя широко применяют различные методы модификации, основанные на уменьшении концентрации гидроксильных групп. Эффективность этих методов для уменьшения ошибок в количественном анализе целесообразно оценивать по величине необратимой адсорбции одного из соединений, характерного для анализируемого класса соединений. Смит с сотр. [32] предложили в качестве характеристики адсорбционной активности различных твердых носителей, а также для характеристики методов модифицирования использовать отношение площадей пиков триметилсилиллизина и *n*-октадекана, отнесенных к их содержанию в анализируемой смеси. Проведенные ими измерения для одиннадцати наиболее используемых твердых носителей показали, что этот метод позволяет достаточно четко дифференцировать различные носители по их адсорбционной активности. Наиболее инертным из испытанных носителей оказался газ-хром S, промытый кислотой и обработанный диметилдихлорсиланом (ДМХС); значительно менее инертен хромосорб W, промытый кислотой и обработанный ДМХС. Обработка носителей гексаметилдисилазаном (ГМДС) менее эффективна, потери вещества в этом случае достигают уже около 30%. При использовании хромосорба Р, промытого кислотой и обработанного диметилдихлорсиланом, триметилсилилли-

зин адсорбируется полностью. Потери анализируемых соединений в ходе анализа пытаются в ряде случаев учесть введением соответствующих калибровочных коэффициентов, однако они зависят от размера пробы [33] и других параметров опыта [34]. В области малых проб (менее $1 \cdot 10^{-9}$ — $3 \cdot 10^{-9}$ кг) калибровочные коэффициенты резко увеличиваются. Это явление связано, по-видимому, с тем, что постоянная часть высококипящих компонентов пробы расходуется в каждом анализе на временную дезактивацию активных центров набивки. Эта доля незначительна при достаточном размере пробы, но становится заметной, когда проба резко уменьшается [33].

Адсорбированные в ходе хроматографического анализа на твердом носителе летучие соединения X могут вытесняться в последующих анализах из поверхностного соединения AX другими анализируемыми соединениями Y, сродство к которым адсорбционных центров твердого носителя A выше:



В результате этого процесса вытеснительной десорбции на хроматограмме могут появиться «ложные» пики, т. е. пики соединений, которых нет в анализируемой пробе [3, 35—37].

Таким образом, многие важные в количественном анализе явления, связанные с изменением состава пробы, могут быть объяснены в ходе хроматографического анализа необратимой адсорбцией анализируемых соединений.

Для прямого доказательства адсорбции анализируемых соединений сорбентом в условиях хроматографического эксперимента были применены меченые соединения [38]. В качестве анализируемой смеси, использовали 3%-ные циклогексановые растворы бензола и ацетона, меченных ^{14}C . Разделение проводили при 85°C на сквалане, который наносили на целит 545, ИНЗ-600, сфероохром-1 и сфероохром-1, модифицированный 1% триэтиленгликоля. Результаты разделения анализируемой смеси на колонке регистрировали катарометром и детектором для радиоактивных соединений (счетчиком Гейгера).

Исследования проводили двумя способами. В первом способе сразу же после регистрации пика меченого ком-

понента в хроматограф вводили относительно большую пробу того же, но уже неактивного соединения. Если энергия адсорбции хроматографируемых соединений на твердом носителе не слишком велика, то можно ожидать, что при элюировании через колонку неактивного соединения на поверхности твердого носителя будет происходить обмен (вытеснение) неактивными молекулами того же, но меченого соединения. Поэтому в случае квазиобратимой адсорбции меченого компонента твердым носителем при повторном анализе большой пробы неактивного соединения следует ожидать появления пика радиоактивного соединения в хроматографической зоне того же вещества. Действительно, при повторном хроматографировании полярного ацетона наблюдали появление пика радиоактивного соединения при элюировании неактивной зоны ацетона. При повторном элюировании пробы неактивного ацетона появление радиоактивности зафиксировано не было.

Во втором способе сразу же после записи на хроматограмме меченого соединения отключали поток газаносителя и извлекали колонку из хроматографа. Высыпали из колонки сорбент, растворяли жидкую фазу в ацетоне и отбирали часть раствора в кювету для измерения его радиоактивности. На основании полученных данных оценивали адсорбцию анализируемого соединения.

При проведении экспериментов в указанных выше условиях было показано, что ни на одном из исследованных носителей не происходит адсорбции слабополярного бензола, но наблюдается заметная адсорбция полярного ацетона. Степень адсорбции меченого ацетона на сфероохром-1 с изменением условий изменялась на 2,2—5,6% от вводимого в колонку количества меченого соединения. После модификации носителя небольшими добавками триэтиленгликоля степень адсорбции ацетона резко уменьшалась до 0,6%. Таким образом, прямыми экспериментами была доказана адсорбция полярных соединений на поверхности твердого носителя в условиях газо-жидкостной хроматографии и показано, что на степень адсорбции значительное влияние оказывает природа поверхности носителя и ее модификация.

Необратимая адсорбция хроматографируемых соединений может проявляться и в капиллярных колонках.

По данным Гроба [39], в капиллярных колонках, приготовленных из высоколегированной стали, необратимо сорбируются глиоксаль, диацетил, фурфурол и его производные. Медные колонки характеризуются большей адсорбционной активностью, поэтому для анализа полярных соединений применяют стеклянные капиллярные колонки [40]. Однако и стеклянные колонки не являются полностью инертными. Адсорбционная активность стеклянных колонок связана, по-видимому, с расположенными на поверхности стекла гидроксильными группами [41] и ионами кальция [42, 43].

Влияние необратимой адсорбции на результаты количественного анализа смесей, компоненты которых находятся в сравнимых концентрациях, было рассмотрено выше. Исследование роли необратимой адсорбции в анализе примесей было выполнено в работе [44].

Результаты количественного анализа компонентов анализируемых смесей в относительных единицах $z_i = S_i/S_{st}$ (S_i , S_{st} — площади пиков i -того компонента и неспецифически адсорбирующегося стандарта — n -нонана) представлены в табл. VI-2.

Как следует из этой таблицы, для толуола (соединения невысокой полярности) получены, независимо от состава анализируемой смеси, практически одинаковые результаты на всех сорбентах.

Для более полярного компонента — метилэтилкетона характерно уменьшение z_i , вследствие адсорбции, при переходе от модифицированных к немодифицированному носителю. Например, z_i для метилэтилкетона уменьшается при переходе от носителя III к носителю II на 18%, а к носителю I на 28%, что объясняется увеличением адсорбционной активности поверхности твердых носителей. При анализе смеси 2, в которой полярный основной компонент (метанол) элюируется раньше метилэтилкетона, значение z_i для носителей I и II выше, чем при анализе смеси 1, в которой основной компонент — неполярный гептан. Это явление объясняется вытесняющим и модифицирующим влиянием полярного метанола (основной компонент). Вытесняющее действие основного компонента может в некоторых случаях привести к появлению ложных пиков в результате вытеснения адсорбированных твердым носителем в предшествующих анализах компонентов (явление «памяти» ко-

Таблица VI-2. Результаты количественного анализа полярных и неполярных примесей, полученные на колонке $2 \times 0,004$ м, при использовании различных носителей (объем пробы $2 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-9}$ м³, скорость газа-носителя гелия $1 \cdot 10^{-6}$ м³/с) [44]

Номер смеси	Основной компонент	Концентрация примесей, %	Примесь	$z_i = S_i/S_{st}$		
				I*	II*	III*
1	Гептан	1,0	Толуол	1,08	1,16	1,12
			Метилэтилкетон	0,78	0,89	1,09
			n -Амиловый спирт	—	—	0,76
2	Метанол	1,0	n -Нонан	1,0	1,0	1,0
			Толуол	1,13	1,12	1,13
			Метилэтилкетон	0,93	0,93	1,12
3	Циклогексан	$5 \cdot 10^{-3}$	n -Амиловый спирт	—	—	0,78
			n -Нонан	1,0	1,0	1,0
			Толуол	0,72	0,74	0,75
			Метилэтилкетон	—	0,91	1,15
			n -Гексанол-1	—	—	0,65
			n -Нонан	1,0	1,0	1,0

I*—Сферохран немодифицированный.

II*—Сферохран, модифицированный парами диметилдихлорсилана.

III*—Сферохран, модифицированный 1% триэтиленгликоля.

лонки). Наиболее полярное соединение из анализируемых примесей — амиловый спирт элюируется количественно только на модифицированном носителе III. При анализе смеси 3, содержание примесей в которой составляет $5 \cdot 10^{-3}\%$, относительное содержание неполярного толуола также одинаково при использовании всех трех носителей. Однако определяемая относительная концентрация метилэтилкетона уменьшается при переходе от носителя III к носителю II на 21%, а при использовании немодифицированного носителя определение метилэтилкетона невозможно. Более полярное соединение (n -гексанол) элюируется только при использовании носителя III.

Таким образом, как и следовало ожидать, с уменьшением концентрации примесей влияние адсорбции на твердом носителе на результаты количественного анали-

за усиливается. Отметим, что ширина зоны полярного основного компонента (метанола) увеличивается при переходе от носителя III к носителю II в 1,6 раза, а к немодифицированному носителю I — в 2,4 раза, что также осложняет проведение анализа. По результатам количественного анализа и по ширине зон основных компонентов наилучшие результаты анализа примесей были получены при использовании твердых носителей, модифицированных небольшими добавками полярных нелетучих соединений. Необходимо также проверять корректность разрабатываемых методик в анализе примесей путем анализа стандартных смесей, состав которых известен и близок к составу анализируемых проб, так как при анализе разделение всех компонентов является необходимым, но не достаточным условием корректности.

Рассмотренные особенности следует учитывать при разработке конкретных методик анализа.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ

Диатомитовые носители проявляют не только адсорбционную, но и каталитическую активность, которая, по-видимому, связана с кислотными центрами поверхности [45]. В результате каталитического действия твердого носителя на анализируемые вещества и неподвижную жидкую фазу в процессе хроматографического разделения могут образоваться новые соединения и изменяться концентрации соединений, присутствующих в пробе. Эти явления приводят к серьезным ошибкам при интерпретации результатов хроматографического анализа. Каталитической активности твердого носителя в условиях газо-жидкостной хроматографии посвящено большое число работ [22; 23; 46—52; 53, с. 199; 54—65].

Каталитическое разложение НЖФ, сопровождающееся образованием летучих продуктов, приводит к высокому уровню шума, нестабильности основной линии и т. п. даже в условиях изотермического анализа. Кроме того, образующиеся при разложении НЖФ химически активные продукты могут реагировать с анализируемыми веществами. Все эти причины искажают результаты количественного анализа в газо-жидкостной хроматографии [22; 23; 46—52; 53, с. 199].

Другая важная причина ошибок в количественном анализе — химические реакции хроматографируемых соединений на поверхности твердого носителя [22, 23, 54—65]. В этом случае хроматографическую колонку следует рассматривать как хроматографический реактор, кинетические особенности химических реакций в котором определяются как кинетическими, так и хроматографическими свойствами участвующих в реакции соединений [66]. Кинетические особенности реакций в

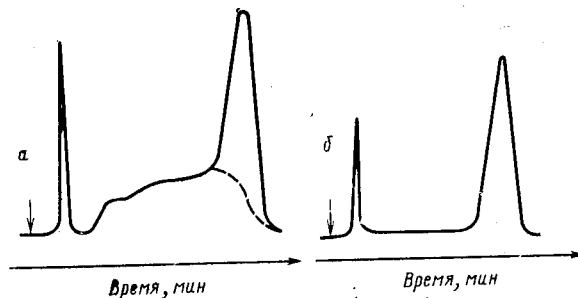


Рис. VI-4. Хроматограммы диацетата малонового диальдегида [22], полученные при 100 °С (НЖФ — полидиметилсилоксан): а — 10% НЖФ на хромосорбе Р; б — 1% НЖФ на хлориде натрия.

хроматографических реакторах-колонках часто очень необычны [66—70]. Поэтому в ряде случаев необходимо рассматривать особый хроматографический режим реакций, существенно отличающийся от статического и динамического. Например, для реакции $A \rightarrow B + C$ при импульсной подаче вещества А в колонку-реактор в хроматографической зоне вещества А непрерывно генерируются и отделяются от А и друг от друга вещества-продукты В и С. Скорости движения соединений А, В и С вдоль колонки-реактора различны, они образуют своеобразные «шлейфы» или «протуберанцы» вне зоны реагирующего вещества А. На рис. VI-4 показана хроматограмма диацетата малонового диальдегида при использовании активного твердого носителя — хромосорба Р и неактивного — хлорида натрия. Выделяющиеся при разложении исходного соединения легкие продукты образуют характерный «протуберанец» [67], или «ступень разложения» [22]. Если реакция протекает доста-

точно быстро, то возможно образование отдельных зон продуктов разложения [63].

Подробное изучение каталитических свойств различных чистых твердых носителей по отношению к органическим соединениям различных классов показало, что наиболее инертным материалом по отношению ко всем соединениям является кварц, обработанный азотной кислотой [61].

При нанесении НЖФ на твердый носитель его каталитическая активность обычно заметно уменьшается, а в некоторых случаях полностью подавляется, что объясняется блокированием и отравлением каталитически-активных центров. Например, на чистом носителе ИНЗ-1200 наблюдаются значительные потери стирола (по-видимому, полимеризация), однако при нанесении на ИНЗ-1200 10% неполярного кабельного масла, несмотря на увеличение времени контакта, реакция резко замедляется и превращение стирола уменьшается от 51% (чистый носитель) до 8% на сорбенте с НЖФ [63]. В качестве каталитических ядов могут быть использованы кислородсодержащие соединения. Например, химическое превращение терпенов на ИНЗ-600, импрегнированном 10% апиэзона L, полностью прекращается после модификации твердого носителя 1% полиэтиленгликоля-4000 [63].

Для подавления каталитической активности твердых носителей иногда рекомендуется обрабатывать их поверхность щелочными агентами [54], что также согласуется с предположением о каталитической активности твердых носителей, связанных с существованием протонно-кислотных центров на их поверхности.

Каталитическая активность металлических капилляров [71] является одной из причин, по которой разделение высококипящих полярных соединений (стероидов, липидов и т. д.) рекомендуется проводить в стеклянных колонках [40], хотя и последние характеризуются определенной каталитической активностью.

Особое значение каталитическая активность твердых носителей приобретает при анализе примесей. Так, если степень превращения анализируемых соединений в процессе хроматографического разделения составляет только 10^{-4} — 10^{-6} , то при обычном анализе, когда компоненты содержатся в смеси в сопоставимых концентрациях,

протекание таких реакций не отразится на результатах; однако в случае анализа примесей превращение основного компонента даже в такой небольшой степени может вызвать образование новых ложных пиков, соответствующих продуктам превращения. Поэтому на каталитическую активность сорбентов (и материалов аппаратуры) по отношению к основному компоненту и НЖФ необходимо обращать особое внимание [72—85].

Критерием, позволяющим отличить ложные пики от пиков компонентов примесей, присутствующих в смеси, может явиться зависимость формы зон, а также концентрации анализируемых соединений от продолжительности анализа и температуры; концентрация продуктов реакции должна возрастать при увеличении продолжительности опыта. Целесообразно определить также зависимость результатов аналитических определений от числа определений. Изменение содержания отдельных компонентов пробы в зависимости от числа анализов (первый, второй, третий и т. д.) является для аналитика тревожным признаком. Как и в случае адсорбции компонентов на твердом носителе, полезно провести анализ модельных смесей, а также использовать в контрольных опытах заведомо инертные носители (например, порошок кварца).

Если не удается подавить химическую реакцию анализируемого соединения на поверхности твердого носителя, то для определения состава исходной смеси можно рекомендовать следующий кинетический метод. Проводя хроматографический анализ при различных скоростях газа-носителя, можно определить зависимость степени превращения реагирующего компонента от времени контакта (реакции) и других условий эксперимента. Экстраполируя затем степень превращения к началу моменту времени, можно определить исходную (начальную) концентрацию реагирующего соединения в исходной смеси. Такой метод определения концентрации реагирующего соединения является достаточно общим и применим также в других случаях (например, при реакциях между НЖФ и анализируемым веществом) [72].

Каталитическая и адсорбционная активность хроматографической аппаратуры (колонок, дозаторов и др.) также может быть причиной грубых систематических ошибок в газохроматографическом анализе [86—88;

89, с. 9; 90]. Поэтому при проведении количественных определений следует учитывать как активность твердых носителей, так и инертность внутреннего тракта в газохроматографической аппаратуре. Известные методы модифицирования твердых носителей и возможность использования в хроматографах инертных материалов (защитных покрытий) позволяют в большинстве случаев подавить активность материалов, используемых в контакте с анализируемой атмосферой.

Рассмотренная в этой главе совокупность известных данных по влиянию твердого носителя свидетельствует о реальной опасности возникновения систематических ошибок, обусловленных адсорбцией и каталитической активностью используемых твердых носителей, а также реакционной способностью используемых НЖФ. Это необходимо учитывать и на практике при разработке новых и воспроизведении известных газохроматографических методик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., «Наука», 1966. 184 с.
2. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
3. Ottensteir D. M. J. Gas Chromatogr., 1963, v. 1, № 4, p. 11—23.
4. Perrett R. H., Purnell J. H. J. Chromatogr., 1962, v. 7, p. 455—466.
5. Baker W. J., Lee E. W., Wall R. F. In: Gas Chromatography. Ed. by H. Noels, R. F. Wall, N. Brenner, N. — Y. Academic Press, 1961, p. 21—32.
6. Scholz R. G., Brandt W. W. In: Gas Chromatography. Ed. by N. Brenner, Y. E. Callen, M. D. Weiss, N. — Y. Academic Press, 1962, p. 7—26.
7. Оттенштейн Д. М. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, вып. 6, 1967, с. 5—11.
8. Киселев А. В. ЖФХ, 1967, т. 41, с. 2470—2504.
9. Мусаев И. А. и др. «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 131—138.
10. Джонс Т. В. кн.: Успехи и достижения газовой хроматографии. Пер. с англ. под ред. Н. М. Туркельтауба, М. И. Яновского и Е. П. Фесенко. М., Гостоптехиздат, 1961, с. 40—45.
11. Kung J. T., Whitney J. E., Savagnol J. C. Analyt. Chem., 1961, v. 33, p. 1505—1507.
12. Bühring H. J. Chromatogr., 1963, v. 11, p. 452—458.
13. Wharton D. R. A., Wharton M. L. J. Gas Chromatogr., 1965, v. 3, p. 74.

14. Ackman R. G., Sipos J. C. J. Chromatogr., 1964, v. 13, p. 337—343.
15. Keller R. A. e. a. J. Chromatogr., 1962, v. 8, p. 157—177.
16. Gerson T., Shorland F. B., Intosh J. E. Mc. J. Chromatogr., 1966, v. 23, p. 61—66.
17. Pasakova V., Smolkova E., Felte L. Mikrochim. acta. 1966, p. 89—96.
18. Karmen A., Giuffrida L., Bowman R. L. J. Lipid. Res., 1962, v. 3, p. 44—52.
19. Kuksis A. Canad. J. Biochem., 1964, v. 42, p. 419—430.
20. Wood R., Snyder F. Lipids, 1966, v. 1, p. 62—72.
21. Watts R., Dils R. J. Lipid Res., 1969, v. 10, p. 33—40.
22. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. М., «Медицина», 1971. 224 с.
23. Берчфилд Г., Стоорс Э. Газовая хроматография в биохимии. Пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. М., «Мир», 1964. 620 с.
24. Исидзука И., Окуно К., Такасэ А. Annual Rept., Shionogi Res. Lab., 1964, № 14, p. 190—194; РЖХим, 1965, 18Б747.
25. Kusy V. Analyt. Chem., 1965, v. 37, p. 1748—1752.
26. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и О. Д. Стерлигова. М., «Мир», 1967. 176 с.
27. Другов Ю. С. Канд. дисс. М., Академия медицинских наук СССР. Институт гигиены труда и проф. заболеваний. 1969.
28. Häntzsch S. J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, p. 228—229.
29. Кан И. И., Сембаев Д. Х., Суворов Б. В. ЖАХ, 1970, т. 25, с. 374—377.
30. Богословский Ю. Н., Шамшина Т. И. Новые сорбенты для хроматографии. М., НИИТЭХИМ, 1971, вып. 16, с. 89—92.
31. Kelso A. G., Lacey A. B. J. Chromatogr., 1965, v. 18, p. 156—157.
32. Smith E. D., Oathout J. M., Calk G. T. J. Chromatogr. Science, 1970, v. 8, p. 281—285.
33. Ушаков А. Н. Канд. дисс. М., Ин-т химии природных соединений АН СССР., 1970.
34. Паримский А. И. Канд. дисс. Харьковский ордена Ленина политехн. ин-т им. В. И. Ленина. 1970.
35. Uden P. C., Jenkins C. R. Talanta, 1969, v. 16, p. 893—901.
36. Simonaitis R. A., Guvernator G. C. J. Gas Chromatogr., 1967, v. 5, p. 49—50.
37. Geddes D. A., Gilmour M. N. J. Chromatogr. Science, 1970, v. 8, p. 394—397.
38. Татаринский В. С. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 2634—2635.
39. Grob K. J. Gas Chromatogr., 1965, v. 3, p. 52—56.
40. Ettre L. S. Open Tubular Columns in Gas Chromatography, N. — Y., Plenum Press, 1965, 164 p.
41. Михальский А. И. Усп. хим., 1970, т. 39, с. 2050—2077.
42. Filbert A. M., Hair M. L. J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, p. 150—152.
43. Filbert A. M., Hair M. L. J. Gas Chromatogr., 1968, v. 6, p. 218—221.

44. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Алишоев В. Р. Хим. и технол. топлива, 1967, № 10, с. 56—58.
45. Крылов О. В. Катализ неметаллами. Л., «Химия», 1967. 239 с.
46. Hawkes S. J., Mooney E. F. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 1473—1477.
47. Akiyoshi S., Matsuda T., Akune K. *Japan Analyst*, 1961, v. 10, p. 960—965. РЖХим., 1962, 8Б540.
48. Weurman O. J. *Nature*, 1959, v. 184, p. 1480—1481.
49. Kieser M. E., Sissons D. J. *Nature*, 1960, v. 185, p. 529.
50. Liptay G., Takács J. J. *Chromatogr.*, 1966, v. 24, p. 22—25.
51. Руденко Б. А., Потапова Л. Г., Кучеров В. Ф. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 917—921.
52. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Проскурнева Е. Г. ЖФХ, 1967, т. 41, с. 2055—2057.
53. Gerrard W., Hawkes S. J., Mooney E. F. 3rd Sympos. Gas Chromatogr. (1960. Edinburg). Preprints papers. London. Butterworths Scient. Publ., 1960, p. 263—271.
54. Zubky W. J., Conner A. Z. *Analyt. Chem.*, 1960, v. 32, p. 912—917.
55. Kallen J., Heilbronner E. *Helv. chim. acta*, 1960, v. 43, p. 480—500.
56. Mitzner B. M., Theimer E. T. *J. org. Chem.*, 1962, v. 27, p. 3359.
57. Evans M. B. *Chromatogr.*, 1970, v. 3, p. 337—340.
58. Hoover F. W., Webster O. W., Handy C. T. *J. org. Chem.*, 1961, v. 26, p. 2234—2236.
59. Michel E., Trojanowsky C. C. r., 1965, v. 260, p. 1434—1437.
60. Lukes V., Komers R., Herout V. J. *Chromatogr.*, 1960, v. 3, p. 303—307.
61. Matsuura T. e. a. *J. Chem. Soc. Japan*, 1961, v. 64, p. 795—799. РЖХим., 1962, 6Б562.
62. Verzele M., Van Cauwenberghe K., Bouche J. J. *Gas Chromatogr.*, 1967, v. 5, p. 114—118.
63. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 791—793.
64. Пахомов В. П. и др. «Нефтехимия», 1967, т. 7, с. 631—639.
65. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Пер. с англ. под ред. А. Н. Александрова и М. И. Деметьювой. Л., «Недра», 1966. 472 с.
66. Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. М., «Наука», 1972. 376 с.
67. Рогинский С. З., Яновский М. И., Газиев Г. А. ДАН СССР, 1961, т. 140, с. 1125—1127.
68. Рогинский С. З., Яновский М. И., Газиев Г. А. «Кинетика и катализ», 1962, т. 3, с. 529—540.
69. Березкин В. Г. Усп. хим., 1968, т. 37, с. 1348—1367.
70. Langer St. H., Yurchak Y. Y., Patton J. E. *Ind. Eng. Chemistry*, 1969, v. 61, № 4, p. 11—21.
71. Flath R. A., Forrey R. R. *Arg. Food Chem.*, 1970, v. 18, p. 306—309.

72. Березкин В. Г. и др. «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 630—634.
73. Березкин В. Г. и др. Зав. лаб., 1972, т. 38, с. 518—525.
74. Якерсон В. И., Лафер Л. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 4, с. 611—618.
75. Fiedler H. *Chromatogr.* 1968, v. 1, № 5—6, p. 221—222.
76. Lemoine T. J., Benson R. H., Herbock C. R. *J. Gas Chromatogr.*, 1965, v. 3, № 6, p. 189—191.
77. Seher A., Josephs J. *Fette u. Seifen*, 1969, v. 71, p. 1007—1014.
78. Seher A., Josephs P. *Fette u. Seifen*, 1969, v. 71, p. 749—756.
79. Martin G. E., Swinehart J. S. *J. Gas Chromatogr.*, 1968, v. 6, p. 533—539.
80. Parissakis G., Vrant-Piscon D., Kontoyannakos J. *J. Chromatogr.*, 1970, v. 52, p. 461—468.
81. Esposito G. G. *Analyt. Chem.*, 1968, v. 40, p. 1902—1904.
82. Ceddes A. H., Gilmour M. N. *J. Chromatogr. Sci.*, 1970, v. 8, p. 394—397.
83. Mac-Donnell H. L., Eaton D. L. *Analyt. Chem.*, 1968, v. 40, p. 1453—1455.
84. Dressman R. C. *J. Chromatogr. Sci.*, 1970, v. 8, p. 265—266.
85. Ives N. F., Guiffida L. J. *Assoc. Offic. Analyt. Chem.*, 1970, v. 53, p. 973—977.
86. Groth R. H., Doyle T. R. *J. Gas Chromatogr.*, 1968, v. 6, p. 138—143.
87. Baudisch J., Papendick H. D., Schlöder V. *Chromatogr.*, 1970, v. 3, p. 469—477.
88. Kaiser R. *Chromatogr.*, 1969, v. 2, p. 453—461.
89. Эттре Л. В. кн.: Методы — спутники в газовой хроматографии. Под ред. Л. Эттра и В. Мак — Фаддена. Пер. с англ. под ред. В. Г. Березкина. М., «Мир», 1972, с. 9—20.
90. Giddings J. C. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 1999—2002.

ГЛАВА VII

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Твердые носители должны обладать определенными свойствами, важнейшими из которых являются инертность (химическая, каталитическая, адсорбционная, термическая) и высокая скорость массообмена хроматографируемых соединений между газовой фазой и неподвижной фазой [1], наносимой на поверхность твердого носителя. Следует отметить, что в хроматографиче-

ской практике используются твердые носители, которые не являются адсорбционно-инертными, например, сажи [2], трепел Закеевского карьера [3, с. 162] и т. п. Разделение в этом случае несомненно определяется как свойствами НЖФ, так и свойствами твердого носителя.

Наибольшее распространение в газовой хроматографии получили твердые носители на основе диатомитов.

Диатомиты являются традиционными материалами для получения твердых носителей; уже в первой работе по газо-жидкостной хроматографии Джеймс и Мартин [4] использовали в качестве носителя диатомитовый материал — целит-545, а в 1956 г. Кейлеманс сообщил об использовании в качестве твердого носителя огнеупорного кирпича — стерхамола, также приготовляемого на основе диатомита [5]. Диатомитовые носители [5; 6, с. 74; 7; 8] можно рассматривать как силикагели с низкой удельной поверхностью, на которой расположены силанольные ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) и силоксановые ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) группы. Примеси окисей алюминия, железа и других загрязнений в диатомитах приводят к образованию на поверхности твердых носителей не только протонных, но и апротонных кислотных центров, которые являются акцепторами электронов. Поэтому в литературе [9] давно высказывалось мнение, что адсорбционными центрами на поверхности кремнезема не обязательно должны быть гидроксильные группы. Так, при спектральном изучении адсорбции было высказано предположение, что возможной причиной проявления в спектре вторичных центров [10, 11] являются примесные атомы. Примесные атомы способны мигрировать из объема на поверхность при высокой температуре и оказывать сильное влияние на спектр адсорбированных молекул даже при низких концентрациях примеси в объеме.

Прямые эксперименты, подтверждающие важную отрицательную роль примесей в адсорбентах (носителях), были проведены Бебрис, Джавадовым и Никитиным [12, с. 197]. Роль примеси достаточно четко выявляется при сопоставлении адсорбционных свойств крупнопористых образцов кремнезема (с общим содержанием примесей менее 0,1 вес. %) со свойствами промышленного силикагеля, содержащего 0,6 вес. % окиси алюминия (рис. VII-1). Абсолютные объемы удерживания (объемы удерживания, рассчитанные на единицу по-

верхности адсорбента) ароматических углеводородов, адсорбция которых весьма чувствительна к наличию на поверхности электроноакцепторных центров, больше для

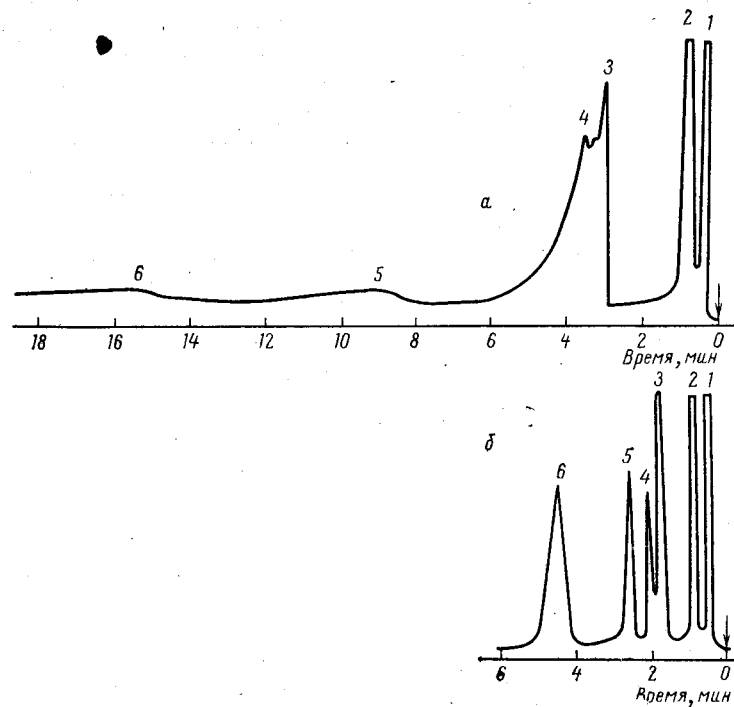


Рис. VII-1. Хроматограммы смеси, полученные при 200 °С на колонке 100 × 0,4 см, заполненной промышленным макропористым силикагелем (а) и чистым пористым кремнеземом — аэросиликагелем (б) [12]:

1 — циклогексан; 2 — *n*-декан; 3 — анилин; 4 — нитробензол; 5 — циклогексанол; 6 — ацетофенон.

промышленного силикагеля, чем для чистого аэросиликагеля. Для неспецифически адсорбирующихся *n*-алканов абсолютные объемы удерживания для обоих образцов практически совпадают. Из рис. VII-1 видно, что даже сильно и специфически адсорбирующиеся вещества образуют при прохождении через колонку с чистым кремнеземом узкие симметричные пики, а в случае использования колонок с промышленным силикагелем — резко асимметричные пики. Таким образом, поверхностные при-

меси вызывают образование акцепторных центров, которые в условиях газохроматографического анализа оказывают сильное влияние на адсорбционные свойства силикагелей. Аналогичным образом должна проявляться роль примесей и в твердых диатомитовых носителях. Подробное рассмотрение основ адсорбционной активности твердых тел, в том числе кремнеземных материалов, было проведено Киселевым [7, 13].

Исходные диатомитовые материалы непосредственно не могут быть использованы как твердые носители из-за их высокой адсорбционной активности. Для получения инертных материалов они должны быть предварительно модифицированы. Процесс получения твердого носителя можно рассматривать как модифицирование исходного диатомита.

В результате модифицирования носителей на основе природных материалов резко уменьшается содержание мелких пор и удельная поверхность от $1,0 \cdot 10^4$ — $2,5 \cdot 10^4$ м²/кг до $0,5 \cdot 10^3$ — $1,5 \cdot 10^3$ м²/кг, концентрация минеральных примесей на поверхности и концентрация адсорбционно-активных групп. Большое влияние на свойства получаемого твердого носителя оказывает качество исходного диатомита (содержание примесей, пористость и т. д.). В СССР одними из лучших диатомитов для этих целей являются Кисатибский (Грузия) и Джардзорский (Армения) [14; 15, с. 280; 16].

Технология получения твердого носителя обычно состоит из сепарирования исходного материала с целью выделения наиболее пористой фракции, удаления поверхностных загрязнений, спекания при высоких температурах с флюсовыми добавками или без них. Однако приготовленный таким образом твердый носитель все же не является полностью инертным, особенно по отношению к высококипящим полярным соединениям, и поэтому для улучшения его свойств проводят дополнительное модифицирование. Интересно отметить, что повторение в лабораторных условиях известных методов модифицирования (например, спекания, обработки хлорсиланами для промышленных образцов) позволяет получить более инертный материал по сравнению с исходным коммерческим [17, с. 102; 18].

Для геометрического и химического модифицирования диатомитов широко применяют следующие методы:

- 1) термическая обработка (в некоторых случаях с применением флюсов и в контролируемой атмосфере);
- 2) кислотная или щелочная обработка;
- 3) покрытие поверхности сплошной пленкой инертного материала (например, полимера или металла);
- 4) дезактивация адсорбционно-активных центров введением в НЖФ небольших добавок адсорбционно-активных веществ;
- 5) химическая конверсия активных поверхностных гидроксильных групп в неполярные группы.

Рассмотрим более подробно методы модификации.

ПРОКАЛИВАНИЕ НОСИТЕЛЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Прокаливание широко применяют в производстве твердых носителей для газо-жидкостной хроматографии. Получение «хромосорбов» и «хроматонов» различных марок, отечественных «сферохромов» и практически всех носителей на основе природных материалов включает высокотемпературный нагрев как одну из стадий [19, с. 137; 20, с. 5; 21, с. 68; 22, с. 115; 23, с. 7; 24; 25; 26, с. 297; 27; 35]. Прокаливание обычно проводят при 900—1450 °С в течение нескольких часов. Влияние прокаливания подробно изучено Бланденетом и Робиним [30], которые спекали целит-545 в течение 6 ч при 1350 °С. В результате спекания при высокой температуре резко уменьшалась удельная поверхность твердого носителя (от $6,7 \cdot 10^2$ м²/кг до $1,2 \cdot 10^2$ м²/кг), уменьшалась общая пористость (от $1,46 \cdot 10^{-3}$ м³/кг до $0,42 \cdot 10^{-3}$ м³/кг) и увеличивался средний размер пор (от $6 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-6}$ м до $10 \cdot 10^{-6}$ м). Сокращение удельной поверхности и увеличение среднего диаметра пор происходит за счет спекания мелких пор. Особенно важно, что в результате прокаливания резко уменьшается адсорбционная активность твердого носителя и, как следствие, улучшается разделение и симметрия хроматографических зон. Если ранее, например, анализ смеси аминов на целите-545, импрегнированном скваланом, был невозможен, то при использовании прокаленного при 1350 °С целита-545 все зоны анализируемых аминов стали симметричны при хорошем разделении всех компонентов анализируемой смеси. Аналогичные результаты были получены и для хромосорба Р, прокаленного при 1450 °С

[30]. Интересно отметить, что, по данным Бланденета и Робина, обработка исходного хромосорба Р гексаметилдисулазаном менее эффективна, чем высокотемпературный нагрев (прокаливание).

Механизм спекания кремнеземных материалов был изучен Киселевым и Никитиным с сотр. [36, 37]. Они показали, что при термической обработке спекание силикагеля происходит путем срастания глобул, образующих его скелет, причем структура силикагеля из глобулярной превращается в трубчатую. В процессе спекания частицы сближаются друг с другом, зазоры (поры) между ними уменьшаются, что приводит к уменьшению объема пор и удельной поверхности. Процесс спекания аморфного силикагеля можно рассматривать как результат вязкого течения стекловидной массы геля при высоких температурах под действием сил поверхностного натяжения. Однако вследствие очень большой вязкости стекловидного кремнезема этот процесс даже при 900—1000 °С протекает крайне медленно. По-видимому, аналогично протекают процессы и при термической обработке диатомитов при получении твердых носителей для газо-жидкостной хроматографии [7].

Как метод модификации твердых носителей [38—40] заслуживает внимания метод гидротермальной обработки силикагеля при повышенном давлении, в результате которого объем пор остается приблизительно постоянным, удельная поверхность уменьшается, а средний радиус пор увеличивается. Так, применение гидротермальной обработки к Кисатибскому диатомиту позволило увеличить средний диаметр пор в несколько раз. Однако обработанные таким образом образцы диатомита непрочны, а поверхность их покрыта гидроксильными группами, что обуславливает повышенную адсорбционную активность ее к полярным соединениям.

При термической обработке огнеупорного диатомитового кирпича ИНЗ-600, предварительно промытого кислотой, было показано, что заметные изменения в поверхности наступают при 800—900 °С. Так, при нагревании исходного носителя (удельная поверхность $12,0 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) в течение 3 ч его удельная поверхность изменялась в зависимости от температуры следующим образом: 650 °С— $11,5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, 1000 °С— $2,9 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, 1100 °С— $2,0 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, 1200 °С— $1,1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Параллельно с измене-

нием поверхности твердого носителя при прокаливании происходит изменение и химии поверхности, вследствие уменьшения концентрации гидроксильных групп [41, 42]. Так, абсолютный удерживаемый объем [43] *n*-гексана и циклогексана не изменяется при прокаливании носителя и резком уменьшении его поверхности, а для бензола и гексена-1, способных к взаимодействию с активными центрами поверхности, эта величина уменьшается. Аналогичные результаты получили Шефтер с сотр. [31].

Оттенштейн [19, 20] рассматривает две группы твердых носителей: 1) твердые носители, полученные термической обработкой исходного диатомита (1000—1400 °С) и 2) твердые носители, полученные путем нанесения на поверхность специальных добавок (флюсов типа карбоната натрия) и последующего прокаливания при высоких температурах (более 900 °С). По-видимому, во втором случае происходит остекловывание поверхности твердого носителя, в результате которого уменьшается поверхность и увеличивается средний диаметр пор, а также увеличивается механическая прочность частичек носителя; одновременно уменьшается адсорбционная и каталитическая активность твердых носителей. Это наблюдалось и для твердых носителей, полученных спеканием модифицированных силикагелей [44, 45].

С целью проведения процесса при более низкой температуре (800—1000 °С), а также его ускорения, было предложено [34] использовать в качестве флюсов смесь карбонатов натрия и калия в отношении 2:1, так как в этом случае при сплавлении с кремнеземом следовало ожидать образования наиболее легкоплавких стекол.

Как уже отмечалось, термическая обработка с флюсами или без флюсов является одной из первых стадий при получении диатомитового носителя; в основном эта стадия приводит к улучшению геометрической структуры твердого носителя. Другие методы модификации направлены, главным образом, на изменение химии поверхности, на снижение ее адсорбционной активности.

ОБРАБОТКА НОСИТЕЛЯ КИСЛОТОЙ ИЛИ ЩЕЛОЧЬЮ

Обработка твердых носителей кислотой или щелочью широко применяется как с целью удаления поверхностных примесей, так и с целью модифицирования по-

верхности твердого носителя [4, 14, 46—59]. Даже простая промывка кислотой приводит не только к удалению поверхностных и механических загрязнений, но и к модификации поверхности носителя, в результате которой, например, ионообменные группы переходят в Н-форму.

Кислотная промывка приводит к удалению с поверхности твердого носителя примесей, обуславливающих хемосорбцию анализируемых соединений [60; 61 с. 225; 62, с. 214; 63—66]; некоторые исследователи рекомендуют для кислотной промывки царскую водку [61, с. 225; 67].

Количественный анализ соединений кислотного характера на основном носителе или соединений основного характера на кислотном носителе невозможен или очень затруднен в результате необратимой хемосорбции и асимметричного размытия хроматографической зоны. Поэтому при хроматографировании кислых соединений используют кислотный носитель, а при анализе основных соединений — щелочной носитель. Промытые кислотой или щелочью твердые носители рекомендуются для использования с определенными НЖФ, чувствительными при высоких температурах, соответственно, к следам щелочи или кислоты. Так, промытые кислотой носители рекомендуются для нанесения силиконовых полимеров, жидких фаз кислого характера и т. д. [46]. В некоторых случаях целесообразно использовать твердые носители, последовательно промытые кислотой, а затем спиртовым раствором щелочи [46]. Промывание кислотой рекомендуется и перед химическим модифицированием носителей. Простая и удобная методика промывания твердых носителей описана в книге Гольберта и Вигдергауза [14].

Кислотная модификация применялась Джеймсом и Мартином уже в первой работе по газо-жидкостной хроматографии [4]. При анализе летучих жирных кислот удовлетворительные результаты были получены при использовании неполярной силиконовой НЖФ при модифицировании твердого носителя добавками стеариновой и фосфорной кислот. Полученный положительный эффект был объяснен подавлением димеризации кислот и уменьшением их адсорбции на поверхности кизельгура.

В дальнейшем модифицирование твердого носителя органическими кислотами или ортофосфорной кислотой при хроматографировании кислот широко использова-

лось в хроматографической практике [47—59]. Исследование роли кислых модификаторов в газо-жидкостной хроматографии органических кислот было проведено Паримским [58] и др. [60; 61, с. 225; 62, с. 214; 63; 66].

При кислотной модификации твердого носителя могут быть достигнуты следующие положительные результаты: 1) дезактивация адсорбционных центров носителя по отношению к разделяемым веществам (в частности, к кислотам) в результате более сильного адсорбционного взаимодействия кислоты с адсорбционными центрами носителя; 2) предотвращение димеризации анализируемых соединений вследствие частичного растворения модификатора в НЖФ; 3) уменьшение концентрации адсорбционно- и каталитически-активных центров твердого носителя, обусловленных примесями, в результате растворения и удаления этих примесей с поверхности при промывании кислотой; 4) образование более или менее сплошного слоя кислого модификатора на поверхности твердого носителя. В зависимости от свойств конкретной системы НЖФ — твердый носитель и от условий обработки носителя относительная роль и значение отдельных вышеуказанных процессов может меняться.

Аналогичные результаты могут быть получены при анализе аминов и других соединений основного характера; если твердый носитель модифицировать добавками соды или щелочи [70—77; 78, с. 191; 79—83]. Такая обработка позволяет резко снизить адсорбцию соединений основного характера на твердом носителе и получить симметричные пики. Для понимания роли щелочных добавок важное значение имеют результаты работ, в которых рассматривали влияние добавок щелочи на адсорбционные и хроматографические свойства силикагеля [84—86; 87, с. 162; 88].

ПОКРЫТИЕ НОСИТЕЛЯ ПЛЕНКОЙ ИНЕРТНОГО МАТЕРИАЛА

Для модификации твердого носителя сплошной пленкой может быть использован материал, характеризующийся хорошей адгезией к носителю. Геометрическая структура поверхности твердого носителя после модификации изменяется обычно незначительно, причем происходит некоторое ее улучшение в результате заполнения мелких пор материалом пленки. Природа модифицированной поверхности определяется химией поверхности

материала пленки, которая обычно адсорбирует слабо и неспецифически. При практической реализации метода часто возникают затруднения, связанные с необходимостью получения сплошной, прочно связанной с поверхностью и термически стабильной пленкой. В одной из первых работ был использован метод серебрения поверхности твердого носителя [89]. Модифицированный таким образом носитель успешно применяли для разделения спиртов. Однако серебряное покрытие не для всех соединений можно рассматривать как инертное, например, для серо- и азотсодержащих соединений серебро адсорбционно и каталитически активно.

Более перспективным и универсальным является метод модификации твердых носителей путем сплошного покрытия их поверхности полимерной пленкой [90]: силиконовым каучуком [91, с. 263], тефлоном [92; 93, с. 146], циклокаучуком [94].

Для обеспечения прочного соединения полимера с поверхностью органического носителя был предложен способ модификации твердого носителя, основанный на покрытии его поверхности полимером, образующимся в результате радиационно-химической привитой полимеризации из газовой фазы [95—98]. Этот способ позволяет получать чистую пленку полимера, прочно связанную с поверхностью носителя.

Применение в газо-жидкостной хроматографии носителя, покрытого пленкой полимера, позволяет резко сократить время (объем) удерживания полярных соединений на неполярной фазе в результате уменьшения специфической адсорбции на границе раздела НЖФ — твердый носитель. Например, при использовании метода радиационно-химической полимеризации для покрытия твердого носителя полимерной пленкой время удерживания при переходе от немодифицированного носителя (10% сквалана на стерхамоле) к модифицированному носителю (10% сквалана на стерхамоле, модифицированном прививкой 14,1% полиакрилонитрила) уменьшается для ацетона в 4,3 раза, для этилового спирта в 3,5 раза [96]. Применение модифицированного носителя улучшает разделение. Так, полного разделения всех компонентов смеси спиртов C_1 — C_4 на цетиловом спирте [97], нанесенном на ИНЗ-600, не происходит. При использовании сорбента с носителем, модифицированным

8,6% полиаллилового спирта, вдвое сокращается время удерживания, все компоненты разделяются и зоны симметричны [97].

Полимерные пленки достаточно инертны, но, как правило, недостаточно стабильны при высоких температурах. Обычно верхний температурный предел для таких полимерных покрытий не превышает 250—300 °С. Существенно более термически стойки пленки графита [99, 100]. Способ нанесения такой пленки заключается в образовании на нагретой поверхности носителя тонкой пленки углерода, образующейся в результате пиролиза углеродсодержащих соединений (пирографит). Пирографит представляет собой практически непористый материал и его пленка повторяет рельеф поверхности, на которую его наносят. Для получения модифицированного носителя твердый носитель помещают в реактор и нагревают в потоке инертного газа до 700—950 °С. После достижения требуемой температуры поток газа направляют на сатуратор, где он насыщается парами летучих углеродсодержащих соединений. Образовавшуюся смесь газа и паров углеродсодержащих соединений подают в реактор с твердым носителем, где происходит пиролиз и образование модифицирующей пленки на поверхности носителя. Модифицированные таким образом носители (например, сферохром после пропускания паров бензола, образующего при 820 °С в течение 1,5 ч пленку пирографита) характеризуются низкой адсорбционной активностью к полярным соединениям (время удерживания уменьшается в несколько раз), а эффективность разделения увеличивается. Аналогичный метод может быть применен и для получения пленки другой природы (например, металлической, окисной и т. д.). Вышеописанный метод перспективен и для промышленности.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЯ НЕБОЛЬШИМИ ДОБАВКАМИ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Впервые этот метод был описан Джеймсом и Мартиным [4]. В этом методе (методе блокировки) в качестве добавок используют полярные соединения, которые сорбируются сильнее, чем анализируемые соединения [2; 101; 102, с. 40; 103—106]. Эффективность модификации твердого носителя определяется типом и концентрацией полярного вещества, которое наносится на поверхность

[102, с. 40]. На рис. VII-2 приведены хроматограммы, полученные на колонке со стерхамолом, модифицированным небольшими добавками триэтиленгликоля. Как видно, на немодифицированном стерхамоле полярные соединения (изопропанол, метилэтилкетон) не элюируются. Нанесение на поверхность всего 0,25% триэтиленгликоля подавляет адсорбционные свойства стерхамола. Полярные соединения в этом случае элюируются быстро, но имеют сильно размытые зоны. Дальнейшее увеличение содержания модификатора позволяет вполне удовлетворительно разделить все компоненты исследуемой смеси.

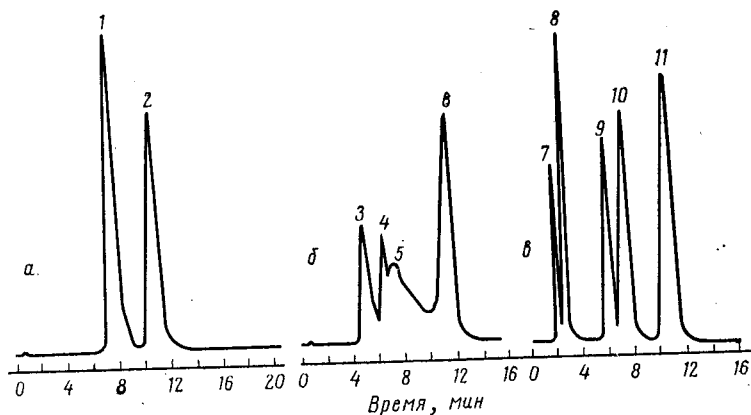


Рис. VII-2. Хроматограммы разделения полярных и неполярных соединений, полученные на колонке, заполненной стерхамолом с 10,65% сквалана немодифицированным (а) и модифицированным 0,25% (б) и 1% (в) триэтиленгликоля [102]:

1 — бензол+циклогексан; 2 — н-гептан; 3 — этилацетат; 4 — метилэтилкетон; 5 — изопропанол; 6 — н-гептан; 7 — изопропанол; 8 — метилэтилкетон; 9 — бензол; 10 — циклогексан; 11 — н-гептан.

Рассмотрим изменение V_S (части общего чистого объема удерживания, обусловленного адсорбцией на поверхности твердого носителя) в зависимости от концентрации модификатора. Предположим, что поверхность твердого носителя состоит из двух частей: меньшей, активной S_A , со специфически адсорбирующими центрами типа А и большей, неактивной S_B , с неспецифически адсорбирующими центрами типа В. В этом случае

$$S_S = S_A + S_B = g_A \cdot n_A^0 + g_B \cdot n_B^0 \quad (\text{VII-1})$$

$$V_S^0 = K_I (K_A \cdot S_A^0 + K_B \cdot S_B^0) = K_I (K_A g_A n_A^0 + K_B g_B n_B^0) \quad (\text{VII-2})$$

где g_A , g_B — «удельные» поверхности центров А и В; n_A^0 , n_B^0 — число адсорбционных центров обоих типов в колонке на немодифицированном носителе; K_A , K_B — константа распределения вещества для поверхности раздела НЖФ — твердый носитель.

Поскольку энергия взаимодействия модификатора с активной поверхностью много больше, чем с неактивной поверхностью, то в равновесных условиях вначале будет происходить адсорбция модификатора практически только на активной поверхности (специфическая адсорбция), а когда все активные центры блокированы, то и на неактивной поверхности (неспецифическая адсорбция).

Предполагая, что одна молекула модификатора блокирует один активный центр, можно выделить две области изменения концентрации адсорбционных центров при увеличении содержания модификатора n_M . В первой области, в которой $n_M < n_A^0$, происходит уменьшение числа активных адсорбционных центров при одновременном увеличении числа новых адсорбционных центров n_{AM} (адсорбционные центры, блокированные модификатором) в соответствии с уравнениями:

$$n_A = n_A^0 - n_M \quad (\text{VII-3})$$

$$n_{AM} = n_M \quad (\text{VII-4})$$

Объем удерживания в этой области уменьшается

$$V_S = K_I (K_A S_A + K_B S_B^0 + K_{AM} S_{AM}) = \\ = V_S^0 - K_I (K_A g_A - K_{AM} g_{AM}) n_{AM} \quad (\text{VII-5})$$

Во второй области $n_M > n_A^0$, адсорбция модификатора происходит на неактивной поверхности. Количество модифицированных центров АМ равно начальному содержанию активных центров n_A^0 . В результате модифицирования уменьшается количество центров В и увеличивается количество модифицированных центров ВМ:

$$n_B = n_B^0 - (n_M - n_A^0) = (n_B^0 + n_A^0) - n_M \quad (\text{VII-6})$$

$$n_{BM} = n_M - n_A^0 \quad (\text{VII-7})$$

Изменение объема удерживания может быть представлено уравнением

$$V_S = K_I [K_B g_B (n_A^0 + n_B^0) + (K_{AM} g_{AM} - K_{BM} g_{BM}) n_A^0] + \\ + K_I (K_{BM} g_{BM} - K_B g_B) n_M \quad (\text{VII-8})$$

Поскольку модификатор является полярным соединением, способным к взаимодействию с полярными летучими соединениями, можно полагать, что в большинстве случаев $K_{BMBM} - K_{BGB} > 0$ (VII-9)

Таким образом, во второй области $n_M > n_A^0$ объем удерживания обычно возрастает с увеличением содержания модификатора. Отметим, что увеличение объема удерживания может быть также связано с образованием полимолекулярной пленки модификатора, в которой начинает «растворяться» хроматографируемое соединение. Поэтому на графике зависимости объема удерживания от концентрации модификатора должен быть минимум в точке $n_M = n_A^0$ (если уравнение (VII-9) не выполняется, то в этой точке должен быть перегиб)]:

$$V_S(n_M = n_A^0) = K_I (K_{BGB} n_B^0 + K_{AMB} n_A^0) \quad (VII-10)$$

Таким образом, количество модификатора в точке минимума определяется концентрацией активных групп на поверхности твердого носителя. Для реальных носителей с неоднородной поверхностью минимум объема удерживания размыт. На рис. VII-3 показано изменение объема удерживания бензола в зависимости от концентрации модификатора (триэтиленгликоля) на стерхамоле. Экспериментальные результаты согласуются с теоретически ожидаемыми. Объем удерживания бензола уменьшается с увеличением содержания триэтиленгликоля и проходит через минимум. Модифицирование носителя позволило уменьшить объем удерживания бензола, обусловленный адсорбцией на поверхности твердого носителя, в 4,3 раза. Полученные данные по значению концентрации модификатора в точке минимума позволяют приблизительно оценить количество активных центров на носителе. В предположении, что одна молекула триэтиленгликоля блокирует один адсорбционный центр на

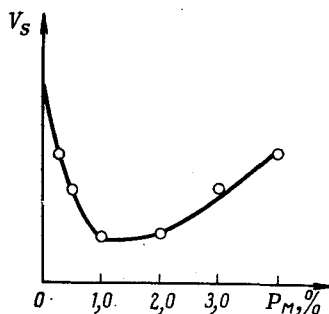


Рис. VII-3. Изменение объема удерживания бензола V_S , обусловленное его адсорбцией на поверхности сквалана — стерхамол, в зависимости от содержания модификатора (триэтиленгликоля) — P_M (%).

поверхности твердого носителя. Для реальных носителей с неоднородной поверхностью минимум объема удерживания размыт. На рис. VII-3 показано изменение объема удерживания бензола в зависимости от концентрации модификатора (триэтиленгликоля) на стерхамоле. Экспериментальные результаты согласуются с теоретически ожидаемыми. Объем удерживания бензола уменьшается с увеличением содержания триэтиленгликоля и проходит через минимум. Модифицирование носителя позволило уменьшить объем удерживания бензола, обусловленный адсорбцией на поверхности твердого носителя, в 4,3 раза. Полученные данные по значению концентрации модификатора в точке минимума позволяют приблизительно оценить количество активных центров на носителе. В предположении, что одна молекула триэтиленгликоля блокирует один адсорбционный центр на

словенный адсорбцией на поверхности твердого носителя, в 4,3 раза. Полученные данные по значению концентрации модификатора в точке минимума позволяют приблизительно оценить количество активных центров на носителе. В предположении, что одна молекула триэтиленгликоля блокирует один адсорбционный центр на

поверхности стерхамола, концентрация активных центров составляет $4 \cdot 10^{18}$ активных центров/ m^2 , что согласуется по порядку величины с концентрацией активных центров для других твердых носителей [2, 19]. Описанный метод определения содержания активных центров можно рассматривать как метод исследования адсорбционных центров в условиях хроматографии газ — жидкость — твердое тело, в которой НЖФ может быть модификатором.

Введение в систему НЖФ — твердый носитель модификатора может приводить к подавлению адсорбции хроматографируемых веществ не только на поверхности раздела НЖФ — твердый носитель, но и на поверхности раздела газ — НЖФ [107].

Блокирование адсорбционно-активных центров твердого носителя небольшими добавками полярных соединений позволяет рассматривать систему модификатор — твердый носитель как инертный носитель, что непосредственно отражается на хроматографических свойствах сорбента. Рассмотрим наиболее важные аналитические последствия этого метода модифицирования.

При оптимальной концентрации модификатора на стерхамоле относительные величины удерживания соединений на сквалане практически совпадают с величинами удерживания соединений, полученными при использовании такого инертного носителя как хромосорб W [101]. Ниже приведены значения индексов удерживания некоторых веществ в зависимости от концентрации модификатора диглицерола (носитель — огнеупорный кирпич С-22, НЖФ — сквалан 20%) [108]:

Концентрация диглицерола	0	0,5	1,0	3,0	5,0
Гексанон-2	770	728,6	729,0	731	733,9
Толуол	765	756	756	757,2	758,2
Бензонитрил	980	897,4	898,5	906,8	918,0
Фенетол	980	950,7	950,6	951,1	952,8
Бензиловый спирт	—	967,4	978,0	1020,7	1066,7
Нитробензол	1121	1006,8	1007,6	1011,6	1022,3

Как следует из приведенных данных, введение в НЖФ 0,5—1,0% модификатора дает возможность получить для полярных соединений минимальные значения индексов удерживания, т. е. адсорбция на межфазных границах НЖФ минимальна.

Применение модифицированного носителя позволяет существенно улучшить и другие хроматографические характеристики. Так, заметно увеличивается симметричность хроматографических зон [101, 108]. Например, асимметричность зоны 2-метилпентанола-1 на кирпиче С-22, импрегнированном 20% сквалана, составляет 0,83%, а после модифицирования 1% диглицерола асимметричность снизилась до 0,03%.

Модифицирование носителя небольшими добавками полярных соединений устраняет, как и следовало ожидать, зависимость удерживаемого объема от размера анализируемой пробы.

Достаточно сильная (как правило, специфическая) адсорбция полярных модификаторов на поверхности твердого носителя приводит к понижению фона, обусловленного давлением паров модификатора. Так, фон основной линии при использовании пламенно-ионизационного детектора в условиях программирования температуры от 80 до 100°C для колонки с модифицированным сорбентом (15% алиезона и 1% триэтиленгликоля) в 4—5 раз меньше, чем для колонки с 15% триэтиленгликоля. Этот результат согласуется с работами Киселева с сотр., показавших, что летучесть соединений в адсорбированном состоянии резко уменьшается [106, с. 45].

Модифицирование небольшими добавками полярных веществ положительно влияет на эффективность полученного сорбента. Так, на немодифицированном стерхамоле со скваланом при 50°C метилэтилкетон практически не элюируется. При модифицировании стерхамола 0,25% триэтиленгликоля метилэтилкетон элюируется размытой зоной; ВЭТТ в этом случае для метилэтилкетона составляет 11 мм, а после модифицирования 1% триэтиленгликоля уменьшается до 1,6 мм [101]. Увеличение эффективности объясняется не только уменьшением адсорбции на поверхности НЖФ — твердый носитель, но и более равномерным распределением пленки неподвижной жидкой фазы на поверхности твердого носителя в результате улучшения его смачиваемости жидкой фазой [111].

Метод модифицирования поверхности твердого носителя небольшими добавками полярных веществ является также эффективным методом подавления его каталитической активности [108, 111, 112].

Таким образом, метод модифицирования носителей введением небольших добавок полярных соединений является простым и универсальным способом улучшения важнейших эксплуатационных свойств твердых носителей.

В заключение приведем требования, предъявляемые к модификаторам этого типа: 1) высокое сродство к адсорбционно-активным центрам носителя, 2) инертность по отношению к НЖФ и хроматографируемым веществам, 3) высокая термическая стабильность и нелетучесть в условиях эксперимента.

Нелетучесть модификатора не является обязательной, если изменить условия эксперимента. Для модифицирования можно использовать летучие соединения, предварительно насыщая ими поток газа-носителя [113—116] или даже используя пары этих соединений как газ-носитель [117]. В качестве летучих модификаторов целесообразно применять вещества, к которым используемый детектор нечувствителен. В случае применения хроматографа с пламенно-ионизационным детектором в качестве летучего модификатора целесообразно использовать воду, аммиак и другие полярные соединения, не регистрируемые пламенно-ионизационным детектором.

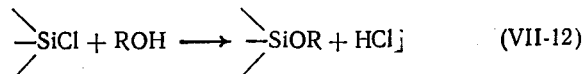
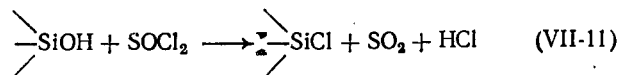
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ

Адсорбционная активность диатомитов, стекла, силикагеля и других кремнеземных материалов в существенной мере обусловлена наличием на их поверхности силанольных групп, которые образуют водородные связи с полярными хроматографируемыми соединениями. Дезактивация силанольных групп должна резко понижать адсорбционную активность твердых носителей. Ниже рассматриваются методы дезактивации в соответствии с классификацией, приведенной в литературе [118].

Химические методы модификации являются одновременно и методами получения химически связанных НЖФ [119, с. 209], которые можно применять в жидкостной и газовой хроматографии [120—122; 123, с. 97].

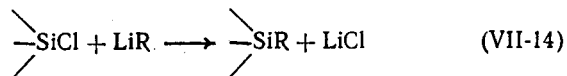
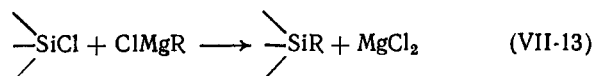
Образование связи Si—O—C. Модификация кремнеземных поверхностей спиртами изучена детально [124—130]. Степень покрытия поверхности алкоксильными группами увеличивается при автоклавной обработке

кремнеземных материалов [131, 132]. Для образования вышеуказанных связей можно использовать и реакцию с диазометаном [133—136]. Эффективность модификации силикагеля повышается при использовании следующих реакций [127]:



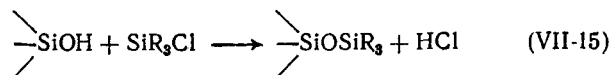
Этот принцип был успешно использован [128] для модификации поверхности стеклянных капиллярных колонок. В качестве хлорирующих агентов в этом случае рекомендуется использовать тетрахлорид кремния или титана [137].

Образование связи Si—C. Связь Si—C более стабильна, чем силоксановая связь Si—O—C. Образование этой связи возможно при обработке хлорированной кремнеземной поверхности реактивом Гриньяра [138]:



Этот метод был использован для модификации капиллярных стеклянных колонок [115] и силикагеля [139]. Образующееся покрытие стабильно вплоть до 300°C.

Образование связи Si—O—Si. Вследствие относительно высокой термической стабильности (приблизительно до 250°C) связи Si—O—Si, а также доступности реагентов и простоты практической реализации, этот метод является основным при модификации диатомитовых и других кремнеземных твердых носителей [140, 141]. Реакцию, например для триалкилхлорсилана, можно представить уравнением [142, с. 113; 143—147]:



Реакция наиболее полно протекает при повышенной температуре [137]. В случае присутствия на поверхности носителя адсорбированной воды образуются поверхностно-привитые полидиметилсилоксаны. Новотный и Тесаржик [148] использовали смесь гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана для дезактивации протравленных стеклянных капилляров. Метод позволил улучшить эффективность разделения для неполярных НЖФ. Так, при использовании силиконовой фазы SE-30 число теоретических тарелок на 1 м колонки увеличивалось от 1300 (несилианизированный капилляр) до 3000 (после модификации); для полярных фаз были получены худшие результаты. К сожалению, синтез соединений кремния с полярными группами, по-видимому, неосуществим [149]. Была показана возможность образования слоя полярных привитых групп путем окисления двойных связей аллилсилоксановых групп после их прививки к поверхности стекла [150]. Такая модификация позволила получить хорошую эффективность и в случае полярных фаз.

В литературе описаны различные варианты модификации кремнеземных поверхностей хлоралкилсиланами и гексаметилдисилазаном [151—153; 154, с. 277; 155—160]. При обработке кремнеземных поверхностей хлоралкилсиланами часть силанольных групп вследствие стерических затруднений не реагирует, что обуславливает остаточную адсорбционную активность модифицированных поверхностей [161, 162]. Термическая стабильность модифицирующих слоев не превышает 250°C [164]. Поэтому развитие методов модификации кремнеземных поверхностей в газовой хроматографии, и в частности разработка методов получения более термостабильных покрытий, является актуальной задачей.

В заключение отметим, что в последние годы широкое применение в хроматографии получили сорбенты с химически связанными (привитыми) фазами, так называемые «дуропакс» (прививка по связи Si—O—C) и «пермафазы» (прививка по связи Si—O—Si) [165]. Сорбенты второго типа более стабильны при повышенных температурах и менее подвержены гидролизу. Хотя в настоящее время сорбенты обоих типов используют в основном для жидкостной хроматографии, твердые тела с привитыми фазами представляют несомненный интерес, как адсорбенты и носители и для газовой хроматографии [166, с. 87].

ЛИТЕРАТУРА

1. Хроматография газовая. Термины и определения. ГОСТ 17567—72.
2. Eggertsen F. T., Knight H. S., Groenings S. *Analyt. Chem.*, 1956, v. 28, p. 303—306.
3. Лулова Н. И. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды II Всесоюзн. конф. Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Наука», 1964, с. 162—172.
4. James A. T., Martin A. I. P. *Biochem. J.*, 1952, v. 50, p. 679—690.
5. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. М., Издательство, 1959. 320 с.
6. Роцше Г. В кн.: Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э. Лейбница и Х. Г. Штруппе. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1969, с. 74—111.
7. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
8. Perrett R. H., Purnell J. H. J. *Chromatogr.*, 1962, v. 7, p. 455—466.
9. Никитин В. А. и др. ЖФХ, 1956, т. 30, с. 117—128.
10. Low M. J., Ramasubramanian N. J. *Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 730—737.
11. Chapman I. D., Hair M. L. *Trans. Faraday Soc.*, 1965, v. 61, p. 1507—1510.
12. Бебрис Н. К., Джавадов С. П., Никитин Ю. С. В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции (Труды I Всесоюзн. конф. по теор. вопросам адсорбции). Под ред. М. М. Дубинина и В. В. Серпинского. М., «Наука», 1970, с. 197—199.
13. Киселев А. В. ЖФХ, 1967, т. 41, с. 2470—2504.
14. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М., «Химия», 1974, с. 376.
15. Тарасов А. И. и др. В кн.: Газовая хроматография (Труды I Всесоюзн. конф.). Под ред. А. А. Жуховицкого. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 280—288.
16. Брызгалова Н. И. Канд. дисс. М., МГУ, 1969.
17. Березкин В. Г., Пахомов В. П. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1969, вып. 9, с. 102—104.
18. Smith E. D., Oathout J. M., Cook G. T. J. *Chromatogr. Sci.*, 1970, v. 8, p. 281—285.
19. Ottenstein D. M. J. *Gas Chromatogr.*, 1963, v. 1, № 4, p. 11—23.
20. Оттенштейн Д. М. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, 1967, вып. 6, с. 5—11.
21. Кейлеманс А., Квантес А. IV Международный нефтяной конгресс. Т. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, с. 268—278.
22. Шротер М., Лейбниц Е. В кн.: Газовая хроматография в 1961 г. (Докл. на III симпозиуме по газовой хроматографии в ГДР). Пер. с нем. под ред. В. А. Соколова. М., Гостоптехиздат, 1963, с. 115—120.
23. Scholz R. G., Brandt W. W. In: *Gas Chromatography*. Ed. by N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss. N. — Y. Acad. Press, 1962, p. 7—26.
24. Зариньш Э. А., Грикова И. А. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1968, № 3, с. 301—305.
25. Кудрявцева Н. А., Тарасов А. И., Шипанова А. И. *Хим. и технол. топлива*, 1967, № 12, с. 12—14.
26. Левченко Г. Т. и др. В кн.: Газовая хроматография (Труды II Всесоюзн. конф.). Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Наука», 1964, с. 297—302.
27. Набивач В. М., Даль В. И. Газовая хроматография коксохимических продуктов. Киев, «Техника», 1967. 212 с.
28. Huber J. F., Keulemans A. I. J. *Gas Chromatogr.*, 1963, v. 1, № 5, p. 28—31.
29. Brodsky J., Zmitko J. *Chem. Listy*, 1958, v. 52, p. 2012—2013.
30. Blendenet G., Robin J. P. J. *Gas Chromatogr.*, 1966, v. 4, p. 288—294.
31. Шефтер В. Е. и др. «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 139—144.
32. Мусаев И. А. и др. «Нефтехимия», 1961, т. 1, с. 459—472.
33. Лулова Н. И. и др. *Хим. и технол. топлива*, 1966, № 9, с. 56—59.
34. Березкин В. Г. и др. Авт. свид. 221385, 4/IX 1969 г.; Бюлл. изобр., 1968, № 21.
35. Сидоров Р. И., Хвостикова А. А. ЖАХ, 1965, т. 20, с. 898—899.
36. Киселев А. В. и др. *Коллоидн. ж.*, 1967, т. 29, с. 95—99.
37. Киселев А. В. и др. *Коллоидн. ж.*, 1968, т. 30, с. 232—237.
38. Киселев А. В. и др. *Коллоидн. ж.*, 1966, т. 28, с. 662—674.
39. Киселев А. В. и др. *Коллоидн. ж.*, 1969, т. 31, с. 388—395.
40. Никитин Ю. С. В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции (Труды I Всесоюзн. конф. по теоретическим вопросам адсорбции). Под ред. М. М. Дубинина и В. В. Серпинского. М., «Наука», 1970, с. 303—304.
41. Киселев А. В. *Коллоидн. ж.*, 1936, т. 2, с. 17—24.
42. Киселев А. В., Лыгин В. И. *Усп. хим.*, 1962, т. 31, с. 351—384.
43. Мусаев И. А. и др. «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 131—138.
44. Мюллер Р. Л. ЖФХ, 1954, т. 28, с. 1831—1836.
45. Акшинская Н. В. *Коллоидн. ж.*, 1967, т. 29, с. 11—15.
46. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник) М., «Химия», 1972. 320 с.
47. Hunter I. R., Ortengren V. N., Pence J. W. *Analyt. Chem.*, 1960, v. 32, p. 682—684.
48. Jowett P., Harrocks B. J. *Nature*, 1961, v. 192, p. 966—967.
49. Hardy C. J., Pollard F. H. J. *Chromatogr.*, 1959, v. 2, p. 7—43.
50. Jackson R. B. J. *Chromatogr.*, 1966, v. 22, p. 251—260.
51. Lee W. K., Bethea R. M. J. *Gas Chromatogr.*, 1968, v. 6, p. 582—590.
52. Grey T. C., Stevens B. J. *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, p. 724—726.
53. Nikelly J. G. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 2244—2248.
54. Markovets A. J., Klug M. J. *Analyt. Chem.*, 1965, v. 37, p. 1590.
55. Metcalfe L. D. J. *Gas. Chromatogr.*, 1963, v. 1, № 1, p. 7—11.

56. Thompson G. F., Smith K. *Analyt. Chem.*, 1965, v. 37, p. 1591—1592.
57. Smith E. D., Gosnell A. B. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 438—439.
58. Паримский А. И. Канд. дисс. Харьковский ордена Ленина политехн. ин-т им. В. И. Ленина. 1970.
59. Трубников В. И. и др. ЖАХ, 1967, т. 22, с. 1545—1551.
60. Зариньш Э. А. Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим., 1967, с. 422—426.
61. Simons M. C., Kelley J. A. In: *Gas Chromatography*. Ed. by H. J. Noebels, R. F. Wall. N. Brenner, N. — Y, Acad. Press. 1961, p. 225—236.
62. Либерти А. В. кн.: Газовая хроматография. Докл. на II Международ. симп. в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. Пер. с англ. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., Издательство, 1961, с. 299—308.
63. Horning E. C. e. a. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 526—532.
64. Zlatkis A., Ling Su-Yu, Kaufman H. R. *Analyt. Chem.*, 1959, v. 31, p. 945—947.
65. Вигдергауз М. С. Хим. и технол. топлива, 1968, № 3, с. 60—63.
66. Закупра В. А., Лебедев Е. В., Манза И. А. Хим. и технол. топлива, 1964, № 8, с. 21—26.
67. Landault C., Guiochon G. J. *Chromatogr.*, 1962, v. 9, p. 133—146.
68. Landheer C. A. J. *Chromatogr.*, 1964, v. 16, p. 293—297.
69. Якерсон В. И., Лафер Л. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 4, с. 611—618.
70. Smith E. D., Radford R. D. *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, p. 1160—1162.
71. Simonaitis R. A., Guvernator G. C. J. *Gas Chromatogr.*, 1967, v. 5, p. 49—50.
72. O'Donnel J. F., Mann C. K. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 2097—2099.
73. Sze Y. L., Borke M. L., Ottenstein O. M. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 240—242.
74. Nelson J., Milun A. *Chem. and Ind.*, 1960, p. 663—664.
75. Golding W. E., Townsend C. A. *Chem. and Ind.*, 1960, p. 1476.
76. Мелконян С. А., Вартанян С. А. Арм. хим. ж., 1966, т. 19, с. 494—499.
77. Головня Р. В., Журавлева И. Л., Миронов Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2113—2114.
78. Вяхирев Д. А. и др. В кн.: Газовая хроматография (Труды III Всесоюз. конф.). Дзержинск. Изд. Дзержинского филиала ОКБА, 1966, с. 191—203.
79. Cincotta J. J., Feinland R. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 774—776.
80. Feltkamp H., Thomas K. D. J. *Chromatogr.*, 1963, v. 10, p. 9—14.
81. Honegger C. G., Honegger R. *Nature*, 1959, v. 184, p. 550—552.
82. Link W. E. e. a. J. Am. Oil Chem. Soc., 1960, v. 37, p. 364—366.
83. Morris L. J., Holman R. T., Fontell K. J. *Lipid Res.*, 1960, v. 1, p. 412—420.
84. Вяхирев Д. А. и др. Труды по химии и хим. технол. (Горький), 1964, № 2, с. 268—278.
85. Брук А. И., Вяхирев Д. А. и др. «Нефтехимия», 1967, т. 7, с. 145—152.
86. Неймарк И. Е. В кн.: Газовая хроматография (Труды I Всесоюз. конф.) Под ред. А. А. Жуховицкого М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 81—101.
87. Вяхирев Д. А. и др. В кн.: Газовая хроматография. Труды I Всесоюз. конф. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 162—171.
88. Жданов С. П. ДАН СССР, 1952, т. 82, с. 281—284.
89. Ormerod E. C., Scott R. P. W. J. *Chromatogr.*, 1959, v. 2, p. 65—68.
90. Березкин В. Г., Полак Л. С. ДАН СССР, 1961, т. 140, с. 115—117.
91. Генкин А. Н., Богуславская Б. И. Труды комиссии по аналитической химии. Т. 13. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1963, с. 263—268.
92. Опака Т., Okamoto T. *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, 1962, v. 10, p. 757—760.
93. Kirkland J. J. *Gas Chromatography*, 1964, Ed. by A. Coldup. London, Butterworths Sci. Publ. 1965, p. 146—154.
94. Березкин В. Г. и др. Авт. свид. 189216; 26/XII, 66; Бюлл. изобр., 1966, № 23.
95. Березкин В. Г. и др. «Кинетика и катализ», 1966, т. 7, с. 187.
96. Березкин В. Г. и др. ЖФХ, 1966, т. 40, с. 1921—1923.
97. Березкин В. Г. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1424—1428.
98. Urone P., Parcher J. E. J. *Gas Chromatogr.*, 1965, v. 3, p. 35—38.
99. Бебрис Н. К. и др. Авт. свид. 314135. Бюлл. изобр. 1971, № 27.
100. Grob K. *Helv. chim. acta*, 1968, v. 51, p. 718—737.
101. Березкин В. Г. и др. ХТТ, 1967, № 6, с. 84—94.
102. Джонс Т. В. кн.: Успехи и достижения газовой хроматографии. Пер. с англ. под ред. Н. М. Туркельтауба, М. И. Яновского и Е. П. Фесенко. М., Гостоптехиздат, 1961, с. 40—45.
103. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Пер. с англ. под ред. А. Н. Александрова и М. И. Дементьевой Л., «Недра», 1966. 472 с.
104. Bauer E. *Angew. Chem.*, 1957, v. 69, p. 732.
105. Bauer E. *Angew. Chem.*, 1959, v. 71, p. 299—302.
106. Sremer E., Roselius R. *Angew. Chem.*, 1958, v. 70, p. 42—50.
107. Жуховицкий А. А. и др. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 748—752.
108. Evans M. B. *Chromatogr.*, 1971, v. 4, p. 441—447.
109. Калмановский В. И. и др. В кн.: Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ, вып. 6, 1967, с. 40—45.
110. Березкин В. Г. и др. «Нефтехимия», 1965, т. 5, с. 438—444.
111. Evans M. B. *Chromatogr.*, 1970, v. 3, p. 337—340.
112. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 4, с. 791—793.
113. Knight H. S. *Analyt. Chem.*, 1958, v. 30, p. 2030—2032.
114. Dumazert C., *Bull. soc. chim. France*, 1959, p. 615—617.

115. Saroff H. A., Karmen A., Healy J. W. J. *Chromatogr.*, 1962, v. 9, p. 122—123.
116. Ackman P. G., Burgher R. D. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 647—652.
117. Phifer L. H., Plummer H. K. *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, p. 1652—1656.
118. Novotný N., Zlatkis A. *Chromatogr. reviews*, 1971, v. 14, p. 1—44.
119. Locke D. C., Schmermund J. T., Banner B. In: *Advances in Chromatography*. Ed. by A. Zlatkis, University of Houston, Texas, 1971, p. 209—211.
120. Kirkland J. J., De Stefano J. J. *J. Chromatogr. Sci.*, 1970, v. 8, p. 309—314.
121. Hastings C. R., Aue W. A., Augl J. M. *J. Chromatogr.*, 1970, v. 53, p. 487—506.
122. Bossart C. J., „ISA Trans.“ 1968 (1969), v. 7, № 4, p. 283—288.
123. Karger B. L., Sibley E. In: *Advances in Chromatography 1973*. Ed. by A. Zlatkis, University of Houston, Houston, Texas, 1973, p. 97—105.
124. Folman M. L., Yates D. J. C. *Proc. Roy. Soc.*, 1958, c. 246, p. 32—51.
125. Ballard C. C., e. a. *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 20—25.
126. Halasz I., Horvath C. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 499—505.
127. Wartmann J., Deuel H. *Chimia*, 1958, v. 12, p. 82—83.
128. Grob K. *Helv. chim. acta*, 1968, v. 51, p. 718—737.
129. Iler R. K., Pinkney P. S. *Ind. Eng. Chem.*, 1947, v. 39, p. 1379—1384.
130. Зунг Л. е. Канд. дисс. М., МГУ, хим. фак., 1971.
131. Rossi C., Munari S., Cengarle L. *Chem e Ind.*, 1959, v. 41, p. 1067—1072.
132. Аристов Б. Г. и др. *Коллоидн. ж.*, 1962, т. 24, с. 643—647.
133. Щербакова К. Д., Словецкая К. И. *ДАН СССР*, 1956, т. 3, с. 855—858.
134. Deuel H. *Makromol. Chem.*, 1959, v. 34, p. 206—215.
135. Чертов В. М. и др. *Укр. хим. ж.*, 1961, т. 27, с. 190.
136. Deuel H. e. a. *Helv. chim. acta*, 1959, v. 42, p. 1160—1165.
137. Машенко В. М. Канд. дисс. Киев, АН УССР, Ин-т коллоидной химии и химии воды, 1971.
138. Wartmann J., Deuel H. *Helv. chim. acta*, 1959, v. 42, p. 1166—1170.
139. Weiss A., Reiff G., Weiss A. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1961, bd. 311, S. 151—179.
140. Howard G. A., Martin A. J. P. *Biochem. J.*, 1950, v. 46, p. 532—538.
141. Horning E. C., Moscatelli E. A., Sweeley C. C. *Chem. and Ind.*, 1959, p. 751—752.
142. Киселев А. В. В кн.: *Газовая хроматография (Труды II Всесоюзн. конф.)*. Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Наука», 1964, с. 12—26.
143. Abel E. W. e. a. *J. Chromatogr.*, 1966, v. 22, p. 23—28.
144. Bohemen I. e. a. *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2444—2451.
145. Hornstein I., Growe P. F., *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, p. 310—311.
146. Viška J. e. a. *J. Chromatogr.*, 1970, v. 51, p. 103—110.

147. Мак—Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 277 с.
148. Novotný M., Tesafik K. *Chromatogr.*, 1968, v. 1, p. 332—333.
149. Blackman L. C., Harrop R. J. *Appl. Chem.*, 1968, v. 18, p. 37—47.
150. Novotný M., Bartle K. D. *Chromatogr.*, 1970, v. 3, p. 272—274.
151. Березкин В. Г. и др. Авт. свид. 280990 2/XII-70; Бюлл. изобр., 1970, № 28.
152. Evans B., White T. E., *Catalysis I*. 1968, v. 11, p. 336—341.
153. Supina W. R., Henly R. S., Kruppa R. F. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1966, v. 43, № 5, A202—A232.
154. Паламарчук Н. А. и др. Труды комиссии по аналит. химии: М., 1963, т. 13, с. 277—283.
155. Dewar R. A., Maier V. E. *J. Chromatogr.*, 1963, v. 11, p. 295—300.
156. Акшинская Н. В. и др. *ЖФХ*, 1962, т. 36, с. 1121—1123.
157. Броун Э. В. и др. *ЖФХ*, 1970, т. 44, с. 797—799.
158. Sawyer D., Barr J. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 1518—1520.
159. Eakins W. J. *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Developm.* 1968, v. 7, p. 39—43.
160. Herzberg W. J., Erwin W. R. *J. Colloid and Interface Sci.*, 1970, v. 33, p. 172—177.
161. Stöber W. *Kolloid. Z.*, 1956, Bd. 145, S. 17—46.
162. Киселев А. В. и др. *Коллоидн. ж.*, 1960, т. 22, с. 671—679.
163. Лыгин В. И., Киселев А. В. *Коллоидн. ж.*, 1961, т. 23, с. 299—303.
164. Журавлев А. Т., Киселев А. В., Найдина В. П. *ЖФХ*, 1968, т. 42, с. 2269—2275.
165. Majors R. E. *International Laboratory. July (August), 1972*, p. 25—35.
166. Ake W. A., Hastings C. R., Kapila S. In: *Advances in Chromatography 1973*, Ed. by A. Zlatkis, University of Houston, Houston, Texas, 1973, p. 87—90.

ГЛАВА VIII

МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ НЖФ НА ТВЕРДЫЙ НОСИТЕЛЬ

Метод нанесения НЖФ на твердый носитель определяет в значительной степени характер распределения жидкой фазы на поверхности твердого носителя, а следовательно, объем удерживания, эффективность и другие характеристики сорбента. Метод нанесения НЖФ на твердый носитель должен гарантировать:

- 1) получение высокоэффективного сорбента;
- 2) воспроизводимость хроматографических свойств сорбента;
- 3) подавление (за исключением специальных случаев) адсорбционной и каталитической активности твердого носителя;
- 4) экспрессное, простое и доступное приготовление сорбента.

Способ нанесения жидкой фазы на твердый носитель в препаративной хроматографии (особенно для крупномасштабных вариантов) должен быть высокопроизводительным.

Высокая эффективность разделения на колонках, содержащих сорбенты с нанесенной пленкой НЖФ, может быть достигнута лишь в том случае, если поверхность твердого носителя (стенки капилляров, частицы порошкообразных материалов) будет покрыта по возможности равномерной и тонкой пленкой жидкости. Распределение НЖФ на поверхности твердого носителя в значительной мере зависит от смачивания, которое определяется адгезионными силами между твердым телом и жидкостью. Способ нанесения НЖФ и смачивание определяют не только характер распределения жидкости на поверхности твердого носителя, но влияют также на устойчивость НЖФ в ходе эксплуатации колонки, на сыпучесть и слипаемость сорбента и т. д. Мерой смачивания твердых тел жидкими фазами может служить краевой угол смачивания (θ). При полном смачивании краевой угол равен нулю, при неполном — он имеет определенные конечные значения. Полного несмачивания ($\theta = 180^\circ$) практически не может быть, поскольку всегда существует некоторая адгезия между твердым телом и жидкостью.

На основании экспериментальных данных, полученных в ходе исследований капиллярных колонок с различными жидкими фазами, была установлена четкая зависимость эффективности разделения от краевого угла смачивания стенки капилляра: чем хуже жидкая фаза смачивает поверхность колонки (большой краевой угол смачивания), тем ниже эффективность колонки [1, 2]. Между относительной полярностью НЖФ и краевым углом смачивания также существует прямая пропорциональная зависимость. Таким образом, для получения высокоэффективных колонок (сорбентов) с данной НЖФ

следует использовать твердые носители с хорошей смачиваемостью (небольшой краевой угол). Целесообразно в некоторых случаях улучшать смачиваемость поверхности твердых носителей, т. е. модифицировать их.

На пористых порошкообразных твердых носителях краевые углы смачивания невозможно измерить обычным прямым путем; рекомендуется использовать косвенные методы, основанные на взаимосвязи капиллярных сил и краевых углов смачивания, т. е. оценивать смачивание по скорости пропитывания порошков жидкостью [3—7]. Методы определения краевых углов смачивания можно разделить на методы натекания и оттекания. По-видимому, для порошкообразных твердых носителей следует применять методы натекания, так как в процессе приготовления сорбента наблюдается эффект натекания жидкости. При использовании методов оттекания для определения смачиваемости порошков было установлено, что значения краевых углов могут быть существенно меньшими, чем при натекании, следовательно, проявляется гистерезис смачивания [4].

Необходимо подчеркнуть, что вопросу распределения жидкости на твердых порошкообразных носителях с учетом явления смачиваемости до настоящего времени практически уделялось мало внимания, в то время как углубленное рассмотрение этого вопроса позволило бы установить оптимальные условия приготовления высокоэффективных сорбентов с различными жидкими фазами, а также разработать направленную модификацию твердых носителей. Разумеется, что на распределение НЖФ влияет не только смачивание, но и геометрическая структура твердого материала, т. е. удельная поверхность, объем и размер пор носителя.

В опубликованных работах по газовой хроматографии рекомендуется много разнообразных методов нанесения НЖФ на твердый носитель, но все они могут быть разделены на методы с использованием растворителя и методы без растворителя.

МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ НЖФ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЯ

В хроматографической практике используют различные варианты нанесения НЖФ на твердый носитель с применением летучих растворителей. Наиболее широко применяют метод пропитки носителя раствором НЖФ

в легколетучем растворителе, который затем удаляют испарением при комнатной температуре, при подогреве или в вакууме [8—13].

Получение сорбента при механическом перемешивании и испарении растворителя

Необходимое для нанесения количество НЖФ растворяют в подходящем растворителе. Объем растворителя должен быть такой, чтобы в него полностью погружался обрабатываемый твердый носитель. Равномерно перемешивая образовавшуюся суспензию, растворитель испаряют вначале при невысокой температуре (на водяной бане), а затем сорбент досушивают при более высокой температуре (на паровой бане). Полученный сорбент прогревают еще несколько часов в сушильном шкафу.

Метод получения сорбента, основанный на медленном испарении растворителя при механическом перемешивании носителя, характеризуется обычно следующими недостатками: 1) малой производительностью; 2) неравномерностью распределения НЖФ на носителе, что связано с изменением концентрации НЖФ в ходе испарения; 3) механическим дроблением носителя. Кроме того, эти методы нельзя рекомендовать для приготовления сорбентов, реагирующих с кислородом воздуха или водой.

Получение сорбента с применением вакуума

Сорбент можно приготовить значительно быстрее, если растворитель удалять с использованием вакуумного испарителя при непрерывном перемешивании суспензии и влажного сорбента. При таких методах получения сорбента практически вся НЖФ попадает на твердый носитель и поэтому можно заранее задавать любую степень его пропитки. НЖФ при использовании методов вакуумирования равномерно покрывает поверхность твердого носителя, причем вначале заполняются узкие поры и распределение жидкости не зависит от того, вакуумируют носитель до пропитки, во время добавки раствора или смешивают твердый носитель с раствором НЖФ под давлением [14]. Предварительное вакуумирование носителя (до пропитки его жидкой фазой), как и вакуумирование готового сорбента, в определенных условиях приводит к увеличению эффективности [15, 16].

Вакуумирование твердого носителя до пропитки, т. е. удаление из пор воздуха и воды (остаточное давление 10^{-2} мм рт. ст.), обеспечивает более равномерное заполнение пор и способствует оптимальному распределению жидкости на твердом носителе [15, 16].

Для приготовления сорбента с содержанием жидкой фазы выше 30% рекомендуется вакуумировать носитель (целит-545 с размером частиц 60—80 меш) в колбе, а раствор НЖФ вводить шприцом через резиновую пробку [15, 16]. При содержании жидкости меньше 30% равномерное ее распределение на носителе достигается при вакуумировании сорбента в течение 12 ч после нанесения НЖФ. Вакуумирование позволяет наносить до 100 вес. % жидкой фазы, при этом достигается эффективность (при 20—35% НЖФ) вдвое большая, чем при обычном способе получения сорбента (рис. VIII-1). Для сорбентов, приготовленных в условиях вакуума, характерны также большие и постоянные значения удельных объемов удерживания в широком интервале содержания НЖФ на твердом носителе. Нанесение больших количеств НЖФ с помощью вакуумной обработки носителя или готового сорбента приводит к заметному уменьшению относительного вклада адсорбции на межфазных границах, что особенно

важно для получения истинных значений термодинамических характеристик растворов и идентификации хроматографических зон.

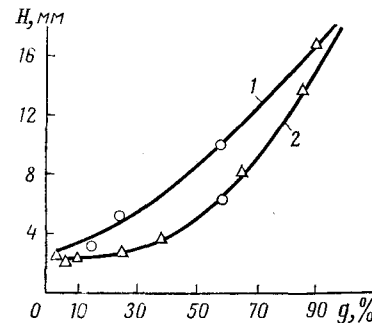


Рис. VIII-1. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от содержания неподвижной жидкой фазы (25 °C) при приготовлении сорбента обычным методом (1) и с применением вакуума (2).

Получение сорбента при испарении растворителя и перемешивании потоком газа

Штруппе [17] и Кайзер [18] рекомендуют метод приготовления сорбента путем продувки суспензии твердого

носителя в растворе НЖФ инертным газом для ее равномерного перемешивания и ускорения испарения растворителя. Для этого используют прибор, показанный на рис. VIII-2. Основной узел прибора — камера с пористым фильтром 1, диаметр фильтра составляет 150 мл, фильтр помещен в баню 2. Через нижний отвод фильтр продувают очищенным и просушенным газом (воздух, азот и др.) со скоростью приблизительно 100 л/ч. На линии подачи газа установлен осушитель (P_2O_5 на пемзе) и манометр для контроля давления в системе, которое должно быть около 776 мм рт. ст. На фильтр при подаче газа засыпают 50—250 г сухого отсеянного носителя и нагревают его до температуры на $10^\circ C$ ниже температуры кипения растворителя. В смесительную камеру с

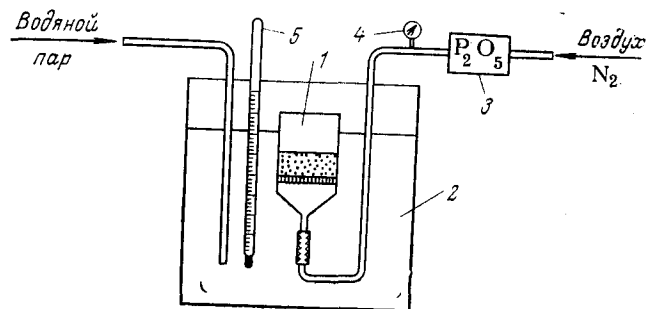


Рис. VIII-2. Прибор для пропитки твердого носителя жидкой фазой на пористом фильтре:

1 — смесительная камера с пористым фильтром; 2 — воздушная или паровая баня; 3 — осушительная трубка; 4 — манометр; 5 — термометр.

прогретым носителем приливают жидкую фазу, растворенную в подходящем растворителе (носитель должен быть полностью покрыт раствором). Газ, проходящий через фильтр, обеспечивает хорошее перемешивание раствора во всех точках находящейся в воронке массы. Приблизительно через 10 мин, когда растворитель в основном испарится и твердый носитель станет влажным, температуру в бане повышают на $10\text{--}20^\circ C$ и отдувают остатки растворителя. Затем сорбент окончательно досушивают в сушильном шкафу 2—4 ч.

Этот метод дает возможность получить сорбент с хорошими и воспроизводимыми характеристиками [17, 18]. Кроме того, частицы носителя подвергаются незначительным механическим разрушениям; пыль (мелкие частицы) удаляется; испарение растворителя ускоряется.

Получение сорбента путем поглощения твердым носителем части раствора жидкой фазы

Фильтрационный метод. Фильтрационный метод заключается в том, что твердый носитель смешивают с раствором жидкой фазы, затем суспензию наносят на фильтр, растворитель частично отсасывают, а полученный «мокрый» сорбент затем подсушивают. Например, 0,52 г жидкой фазы QF-1 растворяют при $25^\circ C$ в 100 мл метилэтилкетона, затем в раствор вносят 16 г твердого носителя. Суспензию перемешивают 2 мин и на фильтре осторожно отсасывают растворитель так, чтобы остаток не стал сухим, после чего добавляют к сорбенту еще жидкость. Через сорбент просасывают воздух, сушат при $60^\circ C$ и окончательно досушивают в вакууме при $100^\circ C$ [11, 19]. Характерно, что сорбент больше не просеивают, чтобы не разрушить частицы и, следовательно, не обнажить непокрытые участки носителя.

Используют и несколько иной вариант фильтрационного метода, когда раствор НЖФ наносят на пористый фильтр (система не вакуумируется), добавляют твердый носитель, недолго (в течение 1—2 мин) массу перемешивают, затем фильтруют под вакуумом и высушивают.

Фильтрационный метод в различных модификациях нашел наибольшее применение для приготовления сорбентов с низкими концентрациями НЖФ (0,1—3,0%). Такие сорбенты обычно используют при газохроматографических определениях труднолетучих и термолабильных соединений: стероидных гормонов, их многочисленных предшественников и метаболитов, алкалоидов, триглицеридов и др. [20—26]. Весьма подробно варианты фильтрационного метода приготовления сорбентов для анализа биологически активных веществ изложены в работах Хорнинга, Москателли и др. [20, 22, 25, 26]. В сообщении Сато [27] отмечается, что при подборе оптимальных

условий разделения триглицеридов и соответственно при определении наиболее инертных сорбентов и эффективных колонок была проведена количественная оценка обычного метода (выпаривание) нанесения НЖФ и фильтрационного. При этом установлено, что на сорбенте, приготовленном методом выпаривания, площадь пика трипальмитина составляет 84% от площади пика, полученного на колонке с сорбентом, приготовленным методом фильтрации. Площадь пика тристиарина составила лишь 45% от площади пика этого соединения, после элюирования его из колонки с сорбентом, приготовленным фильтрационным методом.

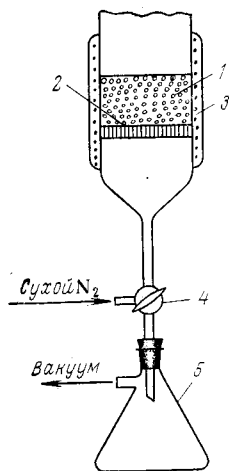


Рис. VIII-3. Прибор для пропитки твердого носителя жидкой фазой методом фильтрации:

1 — смесительная камера; 2 — пористый фильтр; 3 — электрическая печь; 4 — трехходовой кран; 5 — приемник.

после того, как масса станет сыпучей, создают слабо турбулентное движение частиц сорбента.

Количество НЖФ, оставшейся на твердом носителе, зависит от ее адсорбируемости и определяется либо гра-

фически, либо рассчитывается эмпирически по линейному уравнению

$$P_i = K_H m_i$$

где P_i и m_i — концентрация жидкой фазы соответственно на носителе и в растворе, %; K_H — коэффициент корреляции.

Например, содержание тритолилфосфата, нанесенного на хромосорб Р (размер частиц 0,25—0,177 мм) из метилэтилкетона, в области концентраций 1—14 вес. % описывается уравнением $P_i = 1,22 \cdot m_i$.

Эксперименты показали, что абсолютная ошибка численного содержания тритолилфосфата и определенного экстракцией из сорбента ацетоном находится в пределах 0,01—0,40%, т. е. для обычно используемых концентраций жидкой фазы на твердом носителе такие значения вполне допустимы. Для определения малых количеств НЖФ рекомендуется применять экстракцию жидкой фазы в приборе Сокслета, либо определять ее по элементному составу при прокаливании [22, 30].

Метод является достаточно экспрессным, пыль и небольшие частицы удаляются. Однако применение метода для механически непрочных и слишком мелких фракций носителя ограничено. Для определения фактического содержания НЖФ на твердом носителе требуется проведение дополнительных экспериментов.

Следует отметить, что после стадии фильтрации (пропитки) вместо продувки «мокрой» массы газом используют иногда более простые и доступные способы сушки: создают поток нагретого газа над слоем сорбента, испаряют растворитель под инфракрасной лампой или высушивают в сушильном шкафу.

Фронтальный метод. Метод основан на пропускании раствора НЖФ через колонку, заполненную твердым носителем [31—34]. Для осуществления этого метода раствор жидкой фазы медленно пропускают через хроматографическую колонку или специальную емкость с твердым носителем до установления равновесия между сорбированным количеством жидкой фазы на твердом носителе и подаваемым раствором НЖФ. После установления равновесия растворитель удаляют нагреванием колонки под вакуумом или в потоке инертного газа. Для равномерной пропитки твердого носителя по всей длине колонки рекомендуется пропускать приблизительно два объема раствора на объем носителя. Концентрация

НЖФ на твердом носителе в этом методе может быть определена при взвешивании колонки после удаления растворителя или графически (см. предыдущий раздел). С хорошим приближением можно рассчитать количество НЖФ на твердом носителе, если известна исходная концентрация раствора, масса твердого носителя и объем пропущенного раствора НЖФ. Например, через колонку с 17 г целита пропускали раствор силиконовой смазки в этилацетате с концентрацией 3,69%. Равновесие устанавливалось при пропускании 37 мл раствора. Следовательно, масса сорбента составила $17 + 37 \cdot 0,0369 = 18,36$ г. Выгруженная из колонки и затем высушенная при 60°C насадка имела массу 18,35 г.

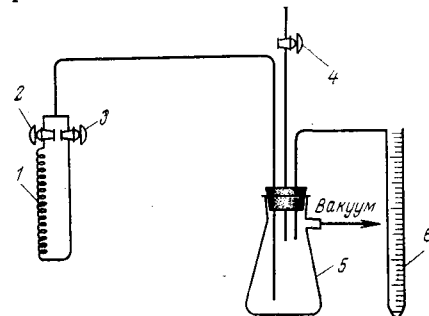
Поскольку фронтальным методом можно приготовить сорбент в больших количествах, этот способ был применен для приготовления насадки в препаративных колонках [34]. Для приготовления сорбента разработана специальная установка, которая включает колонку (адсорбер) диаметром 10 см и высотой 1,3 м (объем около ~10 л). Твердый носитель (сфероохром-1) загружали в адсорбер и высушивали при 300—350°C в течение 3,5—4 ч в потоке инертного газа (скорость газа 10—15 л/ч). После сушки адсорбер с носителем охлаждали до комнатной температуры. Затем снизу вверх через слой твердого носителя пропускали под давлением приблизительно 15 л раствора жидкой фазы (дибутилфталат) в ацетоне со скоростью 200—300 мл/мин. После прекращения подачи раствора в адсорбер, сверху пропускали газ и постепенно поднимали температуру в адсорбере до 60—70°C. Окончание отдувки растворителя (в среднем 10—12 ч) определяли по содержанию растворителя в газе. Затем прекращали обогрев адсорбера и выгружали насадку. В случае приготовления сорбента непосредственно в хроматографической колонке (предпочтительный вариант) сокращается время приготовления и исключается возможность измельчения сорбента.

Особенно целесообразно применение этого метода при использовании носителей с непористой внешней поверхностью (стеклянные и металлические шарики, стальные порошки и др.). Этот метод успешно применяли для нанесения НЖФ на мелкодисперсный порошок с диаметром частиц 40—45 мкм из нержавеющей стали [35]: 1%-ный раствор НЖФ просасывали водоструйным насо-

сом через сухой металлический порошок (соотношение объемов твердого носителя и раствора 1 : 5).

Для изучения распределения жидкой фазы по высоте слоя сорбента было отобрано 14 контрольных проб [34]. Результаты анализа этих проб на содержание жидкой фазы показали, что существует незначительный градиент концентраций по слою (от 19,8 до 22% при приготовлении сорбента с 20% дибутилфталата), т. е. наблюдается завышенное содержание НЖФ в нижней части колонки и несколько занижена концентрация в ее верхней части. На равномерность распределения жидкой фазы по слою

Рис. VIII-4. Прибор для нанесения жидкой фазы на твердый носитель динамическим методом:
1 — колонка; 2—4 — краны;
5 — приемник; 6 — манометр.



сорбента оказывает большое влияние направление потока газа при отдувке растворителя.

Динамический метод. Довольно близок к фронтальному способу динамический метод Лизи и Ньютона [36], который позволяет получать более эффективные сорбенты, чем при фронтальном методе. Динамический метод заключается в том, что в колонке 1 (рис. VIII-4), заполненной стеклянными шариками и раствором жидкой фазы, создают поочередно (открывая краны 2 или 3) в «хвосте» и в «голове» вакуум с постепенным удалением растворителя. Сначала создают давление 740 мм рт. ст. в течение небольшого времени (2—3 с), затем давление в колонке 1 понижают приблизительно до 100 мм рт. ст., одновременно увеличивая время вакуумирования. Используя изменяющееся по направлению течение жидкости в насадке колонки, можно обеспечить равномерное распределение НЖФ на поверхности стеклянных шариков по всей длине колонки.

Лизи и Ньютон [36] показали, что характеристики колонок, заполненных таким сорбентом, хорошо воспро-

изводятся, а эффективность резко увеличивается. Однако, как и в обычном фронтальном методе, в динамическом варианте остается проблема точного определения концентрации НЖФ на носителе, возможны также потери жидкой фазы с растворителем. Динамический вариант может быть успешно применен и для других носителей с малой удельной поверхностью (хлорид натрия, дробленое стекло, плавленый кварц и др.), а также для приготовления сорбентов с объемно-пористыми носителями. Этот метод можно использовать в случае нанесения плохо растворимых НЖФ.

Приготовление сорбента в кипящем слое

НЖФ наносят на внешнюю поверхность частиц носителя в виде мелких капель путем распыления раствора инертным газом [37, 38]. Принципиальная схема прибора для нанесения жидкой фазы в кипящем слое представлена на рис. VIII-5. В колонку 1 загружают порцию твердого носителя; поступающий снизу поток газа создаст кипящий слой этого носителя, затем в середину кипящего слоя подают из распылителя 3 раствор НЖФ. Капельки раствора жидкой фазы попадают на перемешивающийся твердый носитель. Растворитель быстро испаряется (колонка обогревается) и на внешней поверхности частиц носителя образуется пленка НЖФ.

Полученные сравнительные результаты показывают, что колонки с сорбентом, приготовленным в кипящем слое, имеют большую эффективность, чем колонки с неподвижной жидкой фазой, нанесенной из раствора обычным способом. Например, ВЭТТ α - и β -бутиленов для сорбента, приготовленного в кипящем слое на основе ИНЗ-600, по сравнению с обычным сорбентом, уменьшается от 15 до 76% (в зависимости от содержания НЖФ). При использовании в качестве носителей фарфоровой крошки и хлорида натрия (0,7 вес. % вазелинового масла) сорбент, приготовленный в кипящем слое, также оказался эффективнее на 50—60% по сравнению с обычным сорбентом. Соответственно увеличился также и критерий разделения от 8 до 47%. Необходимо подчеркнуть, что падение давления в колонке с сорбентом, приготовленным в кипящем слое, существенно меньше, чем в колонке с сорбентом, приготовленным из раствора при одина-

ковых размерах и методах заполнения колонок. Это явление может быть объяснено в основном округлением частиц носителя в процессе нанесения НЖФ в кипящем слое и тщательным удалением из насадки пыли. Рассматриваемый метод позволяет, кроме того, осуществить приготовление сорбента с регенерацией растворителей,

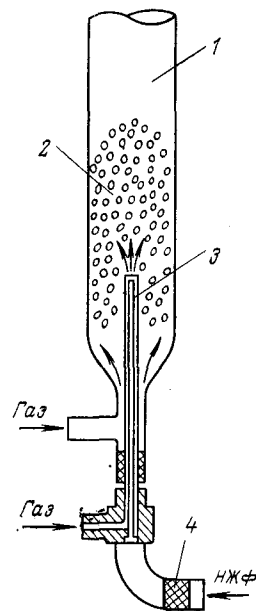


Рис. VIII-5. Прибор для нанесения жидкой фазы на твердый носитель в кипящем слое: 1 — колонка; 2 — носитель; 3 — распылитель жидкой фазы; 4 — фильтр.

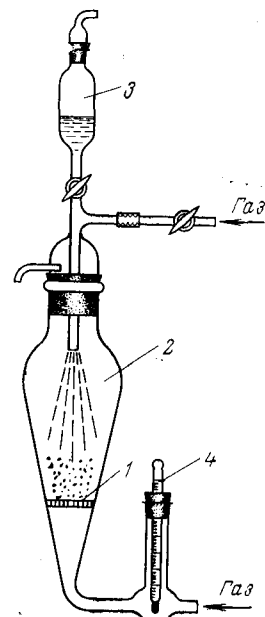


Рис. VIII-6. Прибор для нанесения жидкой фазы методом распыления на кипящий слой твердого носителя: 1 — пористый фильтр; 2 — смешивательная камера; 3 — воронка с раствором жидкой фазы; 4 — термометр.

что особенно важно при получении сорбента в больших количествах. Продолжительность приготовления сорбента этим методом не превышает продолжительность используемых и описанных в литературе способов. В заключение заметим, что широкому применению этого эффективного метода приготовления сорбентов препятствует отсутствие стандартного и надежного прибора.

Другой вариант прибора для нанесения жидкой фазы в кипящем слое показан на рис. VIII-6 [39]. Отличительной особенностью этого прибора является наличие в нижней части сосуда стеклянного пористого фильтра 1, через который подается газ для создания кипящего слоя носителя. Распыление раствора жидкой фазы осуществляется при комнатной температуре форсункой, помещенной в верхней части прибора. Эффективность колонки, заполненной такой насадкой, увеличивается на 20%. Общая продолжительность приготовления сорбента в предлагаемом приборе 30—50 мин, при этом частицы твердого носителя (кальцинированный ИНЗ-600, целит-545) подвергаются незначительному измельчению.

Особенности нанесения жидкой фазы на фторполимерные сорбенты

Для достижения хорошей эффективности колонок с насадками на основе полигалогенированных полимеров (см. гл. II) необходимо обращать внимание на способ нанесения НЖФ и точно соблюдать специальные рекомендации [33, 40—42]. Необходимость особого внимания при нанесении НЖФ на тефлон определяется его специфическими свойствами, а именно, низкой механической прочностью, возникновением статического заряда при перемешивании или просеивании, а также слипанием частиц носителя. Киркланд [42] рекомендует наносить жидкую фазу на тефлон-6 из раствора летучих растворителей, медленно испаряя растворитель без нагревания и осторожно перемешивая сорбент шпателем. Для испарения растворителя рекомендуется пропускать вокруг чашки с сорбентом поток сухого азота. Если частицы тефлона агрегируются (что часто имеет место) его помещают в охлажденную до 0°C емкость и периодически встряхивают. В процессе просеивания и заполнения колонки сорбентом рекомендуется также охлаждение до 0°C; понижения температуры ниже указанной следует избегать, так как может интенсивно конденсироваться из воздуха вода [42].

В литературе описан сравнительно простой прибор для сушки сорбента, полученного на основе тефлонового носителя, а также диатомитовых материалов [43, 44]. Влажный сорбент, обработанный раствором НЖФ на во-

ронке Бюхнера (см. фильтрационный метод), осторожно вносят в металлический цилиндр этого прибора. В нижнюю часть цилиндра вмонтирована мелкопористая пластинка, через которую снизу вводится в прибор инертный газ для продувки массы и, соответственно, удаления растворителя. Для предотвращения выдувания частиц сорбента газом цилиндр закрывается сверху сетчатой крышкой. Поступающий в прибор газ перемешивает с определенной и регулируемой интенсивностью массу и уносит растворитель. Так как при сушке тефлонового сорбента прибор не обогревается, то в результате испарения летучего растворителя сорбент и цилиндр заметно охлаждаются, что препятствует слипанию частиц и обеспечивает хорошее и равномерное перемешивание сорбента. Максимальная продолжительность обработки сорбента в таком приборе обычно 20—25 мин. Прилипшие к стенкам цилиндра, к крышке или пористому фильтру частицы тефлона не следует счищать и использовать в качестве насадки, так как на таких частицах НЖФ распределена неравномерно. Для приготовления тефлоновых насадок в этом приборе рекомендуется использовать только легколетучие растворители, а именно, хлористый метилен, хлороформ, серный эфир, ацетон и т. д. После того как сорбент приготовлен, его ссыпают и хранят в полиэтиленовых емкостях. Для приготовления насадок на основе обычных кремнеземных носителей указанный метод предусматривает нагревание прибора и подаваемого газа до 150°C. Для контроля температуры в основании прибора имеется специальное устройство. Поскольку прибор изготовлен из хромированной латуни, то в нем не рекомендуется высушивать сорбенты, содержащие агрессивные вещества: кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4), щелочи (NaOH, KOH) или корродирующие органические соединения. Эффективность сорбента после импрегнирования его методом фильтрации и обработанного затем в таком приборе увеличивается в 1,5—1,7 раза по сравнению с сорбентом, осушенным методом испарения [44].

Для пропитки носителя на основе политетрафторэтилена предложен также метод продавливания (вариант фронтального способа) раствора НЖФ через колонку, заполненную сухим тефлоновым носителем, с последующей продувкой сорбента в колонке инертным газом [33]. Сорбент продувают газом сначала без нагревания ко-

лонки, а затем при повышенной температуре для удаления следов растворителя. Характерно, что высокой эффективности разделения на колонках, приготовленных таким способом, не достигается, однако трудности равномерного заполнения колонок устраняются.

Перспективным направлением в приготовлении сорбентов на основе политетрафторэтилена можно считать вариант предварительной модификации носителя химическими реагентами. Показано, что обработка тефлона металлическим натрием в аммиаке или натрийнафталиновым комплексом повышает эффективность колонки в два раза [40, 41]. В конечном счете общая эффективность была близка к эффективности сорбента, приготовленного на основе носителя хромосорб W. Повышение эффективности сорбента при химической обработке тефлонового носителя можно объяснить, по-видимому, улучшением смачиваемости поверхности (носители на основе политетрафторэтилена образуют со всеми НЖФ большой краевой угол, наименьший угол образуется с жидкими фазами на основе фторированных углеводородов и с метилсиликоновыми маслами).

МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ СОРБЕНТА БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

Метод вращающейся колбы

Для быстрого приготовления сорбента и проведения типовых аналитических работ иногда используют сравнительно простой метод получения сорбента во вращающейся круглодонной колбе [8]. Необходимое количество НЖФ вносят в колбу, при вращении которой НЖФ предварительно распределяется относительно тонким слоем по стенкам. Затем в колбу засыпают твердый носитель и под углом 45° вращают ее до тех пор, пока вся НЖФ не перейдет со стенок колбы на твердый носитель (частицы носителя при этом перестают прилипать к стенкам колбы). Для уменьшения вязкости НЖФ колбу можно подогревать до определенной температуры.

Естественно, при использовании этого метода трудно рассчитывать на равномерную пропитку всех частиц носителя; метод непригоден при использовании очень вязких жидкостей и твердых высокоплавких соединений (силиконовые полимеры, некоторые полиэфир и т. д.).

Метод нельзя рекомендовать для приготовления сорбентов с малыми концентрациями НЖФ (0,5—3%). Необходимо, однако, отметить, что при таком методе нанесения сорбента слой НЖФ располагается в основном на внешней поверхности твердого носителя. Поэтому при отсутствии адсорбции хроматографируемых соединений на твердом носителе следует ожидать высокой эффективности получаемых этим методом сорбентов.

Метод «спекания»

При использовании в качестве НЖФ труднорастворимых, высоковязких жидкостей, а также кристаллических или аморфных твердых веществ, хорошие результаты достигаются при нанесении носителя методом «спекания». НЖФ указанного типа в виде тонкого порошка вносят небольшими порциями в массу предварительно нагретого и перемешивающегося твердого носителя. Например, при нанесении на твердый носитель маннита (т. пл. 166°C) и инозита (т. пл. 225°C) Янак и Комерс [45] предварительно нагревали носитель выше точки плавления этих соединений, а затем периодически вводили в него указанные соединения.

Для распределения на носителе нерастворимых или твердых при комнатной температуре веществ (например, тефлон, соли, сахара и др.), которые используют при повышенных температурах как НЖФ, тонко измельченные материалы тщательно смешивают с носителем, а затем уже осторожно спекают полученную смесь.

Несмотря на простоту и быстроту получения сорбентов методы вращающейся колбы и «спекания» не нашли широкого применения и используются обычно в тех случаях, когда стандартные методы с растворителями по тем или иным причинам не применимы. Это объясняется, по-видимому, тем, что обычно НЖФ покрывает только часть поверхности твердого носителя. Некоторые затруднения возникают и при получении равномерной пленки на внешней поверхности частиц твердого носителя. Нанесение крупных капель НЖФ на поверхности твердого носителя приводит к уменьшению скорости массопередачи и к увеличению коэффициента массопередачи в уравнении Ван-Деемтера. По-видимому, использование методов без применения растворителей оправдано толь-

ко в следующих случаях: 1) при использовании в качестве НЖФ относительно летучих жидкостей, когда при последующем нагревании (кондиционировании сорбента) происходит заметное перераспределение НЖФ; 2) при использовании в качестве НЖФ нерастворимых в летучих жидкостях соединений; разумеется, что для получения эффективных сорбентов желательно смешивать инертные крупнопористые твердые носители с очень мелкими частицами НЖФ, линейный размер которых меньше диаметра крупных пор твердого носителя.

Приготовление поверхностно-слойных сорбентов

Новые возможности в газохроматографическом анализе и при использовании газовой хроматографии для определения различных физико-химических величин открывают поверхностно-слойные сорбенты. В этих сорбентах активное вещество распределено не по всему объему зерна, а только на его внешней, наиболее доступной для хроматографируемого вещества поверхности. Поскольку в глубине зерна сорбционно-активного вещества практически нет, то сорбционные процессы протекают только в поверхностном слое весьма небольшой толщины. Сопротивление массопередаче в таком сорбенте по сравнению с объемным значительно меньше, так как сокращается протяженность путей диффузии хроматографируемого вещества в глубь зерна. Следовательно, применение поверхностно-слойных сорбентов должно приводить к существенному увеличению эффективности колонок и, соответственно, к расширению возможностей газовой хроматографии (рис. VIII-7) [46—67].

В зависимости от используемого твердого носителя поверхностно-слойные сорбенты могут быть двух типов [67]. Сорбенты I типа имеют твердое непроницаемое ядро (стеклянные шарики, металлические спирали и др.) [48]. Сорбенты II типа имеют равномерно пористую подложку (диатомитовые инертные носители, силикагели, пористые стекла и др.) [68]. Сорбенты I типа готовят осаждением различных адсорбентов из растворов на непористые стеклянные и металлические шарики, на металлические спирали и на другие носители [48]. В качестве сорбентов использовали сажу, аэросил, порошки окиси алюминия и других металлов с НЖФ. Для

более прочного закрепления поверхностно-активного слоя иногда стеклянные шарики покрывают пленкой лака [49]. Сорбент I типа можно приготовить, например, нанесением поверхностно-активного слоя графитированной сажи на полиэтиленовые шарики путем нагревания шариков и сажи при 160—170°C [54]. При этой температуре полиэтилен размягчается и частицы закрепляются на его поверхности.

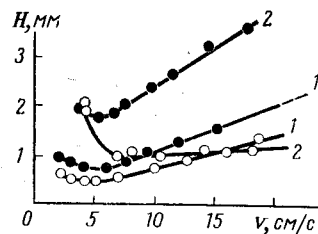


Рис. VIII-7. Зависимость эффективности колонки от скорости газа-носителя (темные точки — объемный сорбент, светлые точки — поверхностно-слойный сорбент):
1 — толуол на хромосорбе W с 10% сквалана; 2 — метан на молекулярных ситах СаА.

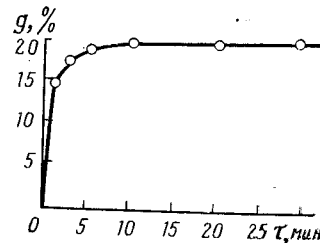


Рис. VIII-8. Зависимость количества нанесенной на хромосорб W графитированной сажи от времени механического встряхивания.

Поверхностно-слойные сорбенты для газо-жидкостного варианта хроматографии также получали на основе стеклянных или полиэтиленовых шариков, а в качестве активных сорбентов брали либо микростеклянные шарики (диаметр 1 мкм), либо частицы диатомита (диаметр до 10 мкм). Последние смешивают с соответствующей жидкой фазой и наносят на шарики обычным способом из легколетучих растворителей. У таких сорбентов поверхностный слой удерживается на носителе за счет поверхностного натяжения жидкости [53, 57].

Для приготовления поверхностно-слойных сорбентов II типа используют, как правило, твердые крупнопористые носители (хромосорбы W и G, целит-545 и др.), а в качестве активного слоя — мелкодисперсные сорбенты с размером частиц не более 10 мкм. Активные сорбенты и твердые носители встряхивают в специальном приборе. Аналогично готовят поверхностно-слойные сорбенты для газо-жидкостного варианта, однако в

качестве активного слоя используют мелкодисперсный твердый носитель с размером частиц до 10 мкм. Такую мелкодисперсную фракцию активного слоя получают путем седиментации носителя с последующей сушкой и пропиткой жидкой фазой обычным способом. Сорбент с жидкой фазой вводят в макропоры твердого инертного носителя путем механического встряхивания. В работах [64, 66] была исследована зависимость количества нанесенного активного мелкодисперсного адсорбента от времени механического встряхивания и установлено, что этот процесс заканчивается в течение 7—10 мин (рис. VIII-8). Следовательно, продолжительность приготовления поверхностно-слоистого сорбента невелика.

Микроскопические исследования распределения мелкодисперсного сорбента в пористом твердом носителе показали, что мелкие частицы сорбента входят в макропоры равномерно по всей «внешней» поверхности с глубиной поверхностного слоя 20—50 мкм (для 20% сорбента) [64]. Для поверхностно-слоистых сорбентов I типа толщина активного слоя обычно колеблется в пределах 1—100 мкм [55].

Поверхностно-слоистые сорбенты применяют для разделения различных классов соединений: смеси газов, парафиновых и ароматических углеводородов, спиртов, эфиров, нитротолуолов и т. д. [63, 67]. Хорошие результаты были получены при разделении на поверхностно-слоистых сорбентах смесей труднолетучих и нестабильных соединений, образующихся в синтезе 19-норстероидов из ацетата дегидропрегненола [69]. В качестве носителя использовали хромсорб W AW-DMCS зернением 0,35—0,25 мм, а поверхностный слой представлял собой нитрилсиликоновый эластомер ХЕ-60 (4—7 вес. %), нанесенный на целит-545. Характерно, что для создания поверхностного слоя применяли отсеянную широкофракционную целита с размером частиц до 47 мкм. Таким образом, была исключена трудоемкая стадия седиментации носителя, однако при встряхивании загружался большой избыток активного сорбента (3:1). После нанесения поверхностного слоя крупную, не вошедшую в поры фракцию, отсеивали и использовали как объемно-пористую насадку. Такой метод создания активного слоя существенно упрощает приготовление сорбента для газо-жидкостного варианта хроматографии. Экспе-

риментально установлено, что при создании поверхностного слоя из указанной широкой фракции активного сорбента в поры носителя должно быть введено до 8 вес. % сорбента. Возможно, что такой вариант создания активного поверхностного слоя может быть использован при нанесении на соответствующую крупнопористую подложку силикагелей, сажи, цеолитов и т. д.

МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ СОРБЕНТА НА КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ

Применение капиллярной хроматографии, предложенной впервые Голеем [70—72], потребовало решения специфических задач, одна из которых — создание на внутренних стенках колонки равномерной сравнительно тонкой и прочной пленки НЖФ. В конечном счете основная задача заключается в том, чтобы обеспечить эффективную пленку НЖФ по всей длине колонки и избежать образования непокрытых зон. Существенное значение в получении эффективной капиллярной колонки имеет способ нанесения НЖФ.

В практике хроматографических работ используют в основном два метода создания пленки НЖФ: 1) статический (метод испарения); 2) динамический (метод продавливания или пробки). Статический метод [70, 71] не нашел широкого применения, хотя он заслуживает внимания при изготовлении модифицированных капиллярных колонок. Этот метод заключается в следующем: колонку заполняют 1%-ным раствором жидкой фазы; после того как колонка заполнится раствором, один конец ее герметично закрывают, а другой вводят в нагреватель с невысокой температурой. Растворитель испаряется и на стенках капилляра остается слой жидкой фазы. Указанным методом можно добиться хорошего покрытия стенок капилляра, однако для этого следует поддерживать равномерный обогрев колонки по всей длине. Необходимо учитывать также, что жидкость наносят на развернутую колонку, что создает существенные трудности. Некоторые исследователи успешно применяют модифицированные варианты этого метода. Например, для удаления растворителя используют длительное вакуумирование колонки, заполненной раствором НЖФ: многократно повторяют цикл заполнения колонки раствором.

НЖФ и испарения растворителя; для равномерного и постепенного нагревания колонки, свернутой в спираль, ее вводят (ввинчивают) в нагретый термостат.

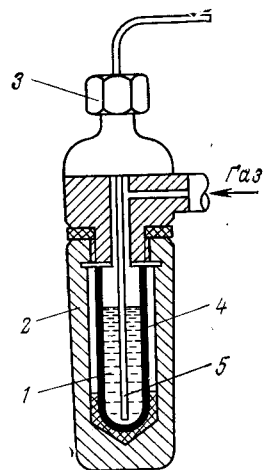


Рис. VIII-9. Прибор для продавливания жидкостей через капиллярную колонку:

1 — раствор жидкой фазы; 2 — стакан; 3 — зажимная гайка; 4 — пробирка; 5 — капиллярная колонка.

При заполнении колонки динамическим методом [73] раствор НЖФ (обычно 5—20%) пропускают через колонку; раствор смачивает стенки колонки, на которых после испарения растворителя остается тонкий слой НЖФ. На рис. VIII-9 показан наиболее распространенный вариант прибора для нанесения НЖФ на капиллярную колонку методом продавливания. В отверстие корпуса прибора вставлена стеклянная пробирка 4. В пробирку вводят капиллярную колонку 5 через резиновую прокладку, при этом ее конец не должен доходить до дна пробирки на 1—2 мм. В пробирку наливают раствор НЖФ (приблизительно 20% объема капиллярной колонки). Для обработки капиллярных колонок следует применять только чистые, предварительно фильтрованные растворы. После того как конец капилляра введут в пробирку, прокладку тщательно уплотняют гайкой 3 и затем в устройство через редуктор подают газ и создают давление, значение которого зависит от длины, диаметра, частоты колонки, а также вязкости раствора НЖФ. Необходимо создавать такое давление, чтобы обеспечить продавливание раствора через колонку с небольшой и постоянной скоростью в течение нескольких часов. Наилучшие и воспроизводимые результаты получаются при скорости от 2 до 10 мм/с [74—76]. По мере продавливания раствора необходимо постепенно уменьшать давление газа. После того как раствор НЖФ пропущен через колонку, ее следует продуть газом в этом же устройстве при комнатной температуре в течение 5—10 ч.

Экспериментально было установлено, что положительный эффект оказывает многократное изменение направления движения потока газа при продувке колонки. Окончательную стабилизацию пленки жидкости на стенках колонки проводят в термостате, при этом предельная температура кондиционирования должна быть ниже на 20—30% по сравнению с температурой кондиционирования для наполненных колонок.

Необходимо учитывать, что толщина и равномерность пленки жидкости на капиллярных колонках при использовании метода продавливания зависит от многих факторов, в том числе от физико-химических характеристик и концентрации НЖФ в растворе, от свойств растворителя, от температуры и т. д. Пока не совсем ясны оптимальные условия нанесения эффективной пленки, а следовательно, весьма трудно учесть влияние отдельных факторов на создание необходимого слоя жидкости в капиллярной трубке. Таким образом, одной из важных задач в капиллярной хроматографии является разработка надежных и стандартных методов оценки толщины и прочности пленки НЖФ на стенках колонок.

Не вдаваясь в подробности этого сложного вопроса, следует однако остановиться на роли поверхности стенок капилляра, поскольку от состояния и площади поверхности трубок зависит в основном адсорбция, а следовательно, смачиваемость колонки и однородность пленки НЖФ. Имеются достоверные экспериментальные данные, которые показывают, что большинство органических жидкостей дают сравнительно большие краевые углы смачивания внутренней поверхности стеклянных капилляров [1, 77]. Поэтому зачастую целесообразно изменять (модифицировать) свойства поверхности материала капиллярной колонки. Модификация капиллярных колонок прежде всего направлена на устранение асимметрии пиков и на преодоление трудностей нанесения полярных НЖФ. Специальными опытами было установлено [1, 2], что эффективность капиллярных колонок уменьшается с увеличением полярности НЖФ. В практике хроматографических работ находят применение большое число физических и химических методов модификации поверхности капиллярных колонок [1, 2, 78—84], которые следует подразделять на три основные группы.

1. Создание закрепленных промежуточных слоев (использование эпоксидных смол, поливинилового спирта, лаков и т. д.).

2. Получение пленки НЖФ в твердослойных капиллярах (осаждение на стенки колонки из растворов мелкодисперсных инертных носителей, окиси железа и других материалов, импрегнированных НЖФ).

3. Простая, дополнительная обработка капилляра с целью инактивации или увеличения поверхности стенок колонки (многократная промывка) дистиллированной водой, различными по полярности растворителями, раствором $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 , кислородом или воздухом при высоких температурах и т. д. Например, перед нанесением НЖФ на медные капиллярные колонки рекомендуется проводить многократную продувку растворителем (метиленхлорид, серный эфир) и, наконец, обработку стенок капилляра раствором $K_2Cr_2O_7$. После обработки колонки $K_2Cr_2O_7$ вновь следует промыть капилляр дистиллированной водой (4 раза), различными растворителями (2 раза) и окислить стенки трубки кислородом под давлением при 200—250°C в течение 5—7 ч [83]. Характерно, что эффективность таких колонок зависит от степени покрытия стенок капилляра пленкой лиофильной окиси меди (CuO). На приготовленных методом пробки модифицированных медных капиллярных колонках с различными полиэтиленгликолями в качестве НЖФ получены симметричные пики спиртов, кетонов и ароматических углеводородов, а эффективность достигала 2000 теоретических тарелок на 1 м по *n*-гептану.

Остановимся на приготовлении твердослойных капиллярных колонок. Шварц с сотр. [85, 86] осаждали тонкий слой коллоидной двуокиси кремния на стенки капилляров из нейлона, дельрина и меди. Для приготовления колонок с пористым слоем сорбента авторы пропускали водно-пропанольный золь двуокиси кремния с содержанием $SiO_2 \approx 22\%$. После осаждения двуокиси кремния растворители отгоняли сухим аргонном. Приготовленные таким образом капиллярные колонки успешно использовали для разделения углеводородов; пики полярных соединений, полученные на этих колонках, заметно асимметричны.

Интересные результаты по созданию эффективных, а также сравнительно однородных твердых слоев на стек-

лянных капиллярах были получены в работах Киселева и Щербаковой с сотр. [59, 78, 87]. Они провели обстоятельные исследования по нанесению на стенки капилляров силикагелей с различной пористостью, а также по модификации колонок хлорсиланами.

Оригинальные работы были выполнены Халасом и Хорватом [88] по нанесению на стенки капилляров слоя графитированной сажи толщиной 1—100 мкм. Сажу в виде суспензии, взвешенной в жидкостях с большой плотностью (трифтортрихлорэтан, бромметилен и др.) продавливали через колонку из серебряной меди. По прекращению продавливания суспензии колонку осторожно высушивали нагреванием с одного конца.

Гроб [89, 90] осуществил карбонизацию стенок капилляров путем нанесения микроскопического слоя сажи при пиролизе метиленхлорида. Однако воспроизводимость таких колонок недостаточна.

Пористые слои на стенках капилляров создавали нанесением самых различных материалов: кремнеземов, неорганических солей, металлов и т. д. Например, Птижана и Лефто [91, 92] наносили слой активной окиси алюминия на капиллярные колонки из алюминия.

Помимо нанесения постороннего адсорбента на капиллярные колонки особый интерес представляют способы создания пористого адсорбционного слоя на стеклянных колонках обработкой внутренней поверхности растворами HCl , $NaOH$, NH_4OH и др. [93—96].

В заключение отметим, что выходит много обобщающих работ, посвященных способам нанесения сорбентов на капиллярные колонки, и исследованию влияния структуры и химического состава активной поверхностной пленки на параметры разделения [97—99]. Основное внимание уделяется максимальному увеличению поверхности стенок и одновременно уменьшению времени массообмена разделяемых соединений со всеми частями создаваемой поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Farre—Rius F., Henniker J., Guichon G. Nature, 1962, v. 196, N-4849, p. 6364.
2. Сидоров Р. И., Агапова И. Н. Газовая хроматография. Вып. 14, М., НИИТЭХИМ, 1970, 17 с.

3. Ходаков Г. С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. М., 1968.
4. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М—Л, Гостехиздат, 1947.
5. Эдельман Л. Н., Соминский Д. С. Коллоидн. ж. 1959, т. 21, 1269 с.
6. Ванс Т., Zarwas T. L. Ardi. Pharm. Zentralhülle, 1961, Bd 100, p. 221.
7. Борзунов Е. Е., Шевченко С. М., Носовицкая С. А. Мед. пром. СССР, 1965, № 11, 31 с.
8. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии, М., «Химия», 1967, 400 с.
9. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962, 400 с.
10. Колесникова Р. Д., Егелская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводов. М., «Химия», 1970.
11. Руководство по газовой хроматографии. М., «Мир», 1966, 101 с.
12. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. М., «Медицина», 1971, с. 129.
13. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. М., «Химия», 1964 с. 78.
14. Baker W. J., Lee E. N., Wall R. F. in rf. J. Noebels, R. F. Wall, N. Brenner. Gas Chromatography, Academic Press, New—York, 1961, p. 21.
15. Zhukhoyitzkii A. A. e. a. J. Chromatogr. 1971, v. 58, p. 87.
16. Лунский М. Х., Вяткин А. Ф., Сазонова М. Л., Жуховицкий А. А. Зав. лаб. 1971, т. 37, 1290 с.
17. Struppe H. G. Gas Chromatographie. Akademie—Verlag, Berlin, 1959, s. 28.
18. Keiser R. Gas Chromatographie. Akademie—Verlag, Leipzig, 1960.
19. Hause J. A., Hubicki J. A., Hazen G. G. Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 1567.
20. Horning E. C., Moscatelli E. A., Swelley C. C. Chem. a. Ind. (London) 1959, p. 751.
21. Vanden—Heuvel W. J. A., Greech B. G., Horning E. C. Anal. Biochem. 1962, v. 4, p. 191.
22. Brooks S. W. J., Leila Hanainen. Biochem. J. 1963, v. 87, p. 151.
23. Kirschner M. A., Lipsett M. B. J. Clin. Endor., a. Metab. 1963, v. 23, p. 255.
24. Holmes W. L., Stack E. Biochim. Biophys. Acta, 1962, v. 56, p. 163.
25. Wotiz H. H., Clark S. J. Gas Chromatography in the analyses of steroid Hormones. Plenum Press, N. Y., 1966.
26. Lipsett M. B. Gas Chromatography in steroids in biological fluids. Plenum Press, N. Y., 1965.
27. Сато К. Газовая хроматография, вып. 7, М., НИИТЭХИМ, 1967, с. 124.
28. Parcher J. F., Urone P. J. J. Gas Chromatogr. 1964, v. 2, p. 184.
29. Urone P. J., Parcher J. F., Anal. Chem. 1966, v. 38, p. 270.
30. Maptire D. E., Riede P. J. Phue. Chem. 1968, v. 72, p. 3478.
31. Smith E. D. Anal. Chem. 1960, v. 32, p. 1049.

32. Lipsky S. R., Landowne R. A. Anal. Chem. 1961, v. 33, p. 818.
33. Landault C., Giochon G. Y. Chromatogr. 1962, v. 9, p. 133.
34. Шкуратов В. И., Литяева З. А., Валько Г. М. Газовая хроматография. Вып. 11, НИИТЭХИМ, 1969, 17 с.
35. Яновский С. М. и др. Зав. лаб., 1970, т. 36, 136 с.
36. Lysij I., Newton P. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 449.
37. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Авт. свид. СССР, № 166850, бюлл. изобрет. № 23, 1964.
38. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Химия и технология топлив и масел. 1965, № 9, 58 с.
39. Бардышев И. И. и др. Зав. лаб., 1971, т. 37, с. 1438.
40. Broerman A. B., Ayers B. Пат. США № 3167946, 1961.
41. Mlejnek O., Kliman N. Chem. zvesti, 1964, v. 18, p. 99.
42. Kirkland J. J. Anal. Chem. 1963, v. 35, p. 2003.
43. Preparation of Coated Packings. Technical bulletin N 2A Applied Science Laboratories, Inc.
44. Kuppel R. F., Henly R. S., Smead D. L. Anal. Chem., 1967, v. 39, p. 851.
45. Janak J., Komers R. Gas Chromatography, ed. D. H. Desty, London, 1958, p. 343.
46. Васильев В. С. и др. ЖФХ, 1963, т. 37, 1463 с.
47. Жданов С. П., Киселев А. В., Яшин Я. И. ЖФХ, 1963, т. 37, 1432 с.
48. Halasz I., Horvath C. Пат. ФРГ 1183715, 1962.
49. Halasz I., Horvath C. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 1178.
50. Ohline R. W., Yoyola R. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 1681.
51. Bombaugh K. Nature, 1963, v. 1963, p. 1102.
52. Keiser R. Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 1963, v. 69, p. 826.
53. Dewar R. A., Maier V. E. J. Chromatogr. 1963, v. 11, p. 295.
54. Pope C. G. Anal. Chem. 1963, v. 35, p. 654.
55. Halasz I., Horvath C. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 2226.
56. Жданов С. П., Киселев А. В., Яшин Я. И. Газовая хроматография, вып. 1, М., НИИТЭХИМ, 1964, 5 с.
57. Kirkland J. J., Anal. Chem. 1965, v. 37, p. 1458.
58. Halasz I., Holdinghausen F. J. Gas Chromatogr. 1967, v. 5, p. 385.
59. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.
60. Березкин В. Г., Никитина Н. С. ЖФХ, 1968, т. 48, 2942 с.
61. Berezkin V. G., Nikitina N. S. Gas Chromatographie. Berlin, Akademie—Verlag, 1968, s. 89.
62. Березкин В. Г., Никитина Н. С. Авт. свид. СССР № 137101, бюлл. изобрет. № 8, 1969.
63. Березкин В. Г. и др. Изв. АН СССР, сер. хим. 1969, с. 1385.
64. Никитина Н. С., Березкин В. Г. Изв. АН СССР, 1970, сер. хим. с. 585.
65. Березкин В. Г., Никитина Н. С. Зав. лаб. 1970, т. 36, с. 518.
66. Никитина Н. С. Канд. дис. ИХХС АН СССР, М., 1970.
67. Березкин В. Г., Никитина Н. С. Усп. хим. 1971, т. 40, с. 927.
68. Sremer E. Angew. Chem. 1959, v. 71, p. 512.
69. Баюнова В. И. и др. Химия природн. соединений, 1973.

70. Golay M. J. E. Nature (London) 1957, v. 180, p. 435.
71. Golay M. J. E. et al. Gas Chromatography. Agad. Press. Luc. N. Y., 1958, p. 36.
72. Голей М. Газовая хроматография, М., ИЛ, 1961, с. 39.
73. Дийкстра Г., Де Гоей Я., там же, с. 60.
74. Скотт Р., Хазельдин Г. Газовая хроматография. М., «Мир», 1964, с. 195.
75. Lebnitz E., Struppe H. G. Handbuch der Gas—Chromatographie. Akademie—Verlag, Leipzig, 1966, s. 322.
76. Desty G. H., Angele H. P. Gas—Chromatographie, 1958, Akademie—Verlag, Berlin, 1959, s. 176.
77. Liberti A., in Gas Chromatography, ed. A. B. Littlewood, Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 95.
78. Калмановский В. И. и др. ЖФХ, 1961, т. 35, с. 1386.
79. Leipnitz W., Mohnke M. Chem. Techn. 1962, v. 14, p. 753.
80. Halasz I., Horvath C. Anal. Chem. 1963, v. 35, p. 499.
81. Zlatkis A., Walker J. Q. Anal. Chem. 1963, v. 35, p. 1359.
82. Динисенко А. Н. и др. ЖПХ, 1968, т. 41, с. 2559.
83. Ле Чи Ле, Сакодынский К. И. Процессы в хроматографических колонках, вып. 17, 1972, с. 25.
84. Hrivnak J. J. Chromatogr. Sci. 1970, v. 8, p. 602.
85. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Schoemake G. R. J. Gas Chromatography 1963, v. 1, p. 32.
86. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Schoemake G. R. Anal. Chem. 1963, v. 35, p. 496.
87. Васильева В. С. и др. Газовая хроматография, вып. 9, М., НИИТЭХИМ, 1969, с. 104.
88. Halasz I., Horvath C. Nature (London) 1963, v. 197, p. 71.
89. Grob K. Helv. Chim. Acta, 1965, v. 48, p. 1362.
90. Grob K. Helv. Chim. Acta, 1968, v. 51, p. 718.
91. Pettyean D. L., Leftaut C. J. Jr. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, Pa., March 5, 1962.
92. Pettyean D. L., Leftaut C. J. J. Gas Chromatography, 1963, v. 1, p. 18.
93. Mohnke M., Saffert W. Chem. Techn. 1961, v. 13, p. 685.
94. Жданов С. И. и др. ЖФХ, 1962, т. 36, с. 1118.
95. Bruner F. A., Garton G. P. Anal. Chem. 1964, v. 36, p. 1522.
96. Bruner F. A., Garton G. P. J. Chromatogr., 1965, v. 18, p. 390.
97. Bouche J., Versele M. J. Gas Chromatography, 1968, v. 6, p. 501.
98. Navotny M., Tesarik K. Chromatographia, 1968, v. 1, p. 332.
99. Navotny M., Zlatkis A. Chromatographic rev., 1971, v. 14, p. 1.

ВИКТОР ГРИГОРЬЕВИЧ БЕРЕЗКИН, ВИКТОР ПЕТРОВИЧ ПАХОМОВ,
~~КАРЛ ЖДАНОВИЧ~~ САКОДЫНСКИЙ

ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ